

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Georges COFFY

Assistant à l'Université Claude Bernard

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU FLUORURE
DE THALLIUM I ET DES SYSTÈMES $\text{TlF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{TlF} \cdot \text{NH}_4\text{F}$ et $\text{TlF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Soutenue le 20 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. COHEN-ADAD, Président

ROLLET

BOUSQUET

GAUTHIER

TRANQUARD

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552625_0023

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Georges COFFY

Assistant à l'Université Claude Bernard

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU FLUORURE
DE THALLIUM I ET DES SYSTÈMES $\text{TlF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{TlF} \cdot \text{NH}_4\text{F}$ et $\text{TlF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Soutenue le 20 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. COHEN-ADAD, Président

ROLLET

BOUSQUET

GAUTHIER

TRANQUARD

} Examineurs

A MA FEMME

A MES ENFANTS

En témoignage de ma profonde affection

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TRANQUARD

En témoignage de ma reconnaissance
et de mon profond respect

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

L Y O N

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINÉ

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences
agré

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

N

U.E.R. de Biologie Humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences
agré

U.E.R. d'Education Physique & Sportive

M. A. MILLON, Professeur E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques

M. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie & Biochimie

Melle le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique &
Psychopédagogie

M. R. FONTANGES, Maître de Confé-
rences

U.E.R. de Physique Nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique

M. le Professeur J. MATHIEU

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Institut Universitaire de Technologie 1

M. le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie 2

M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie minérale III (associé au C.N.R.S. n° 116) de l'Université Claude-Bernard de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur A. TRANQUARD. Il m'est agréable de pouvoir lui exprimer ici ma reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a guidé mes recherches et l'aide bienveillante qu'il m'a apportée.

Que Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD qui n'a cessé de manifester un intérêt constant pour mes recherches et qui a accepté de présider le Jury de cette thèse soit assuré de ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur A.P. ROLLET qui a bien voulu examiner et juger ce travail.

Je tiens à assurer Monsieur le Professeur J. GAUJHIER de ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon Jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur J. BOUSQUET pour l'accueil que j'ai reçu dans son laboratoire dans lequel j'ai effectué des mesures de calorimétrie et également pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de bien vouloir juger ce travail.

Les mesures de spectroscopie d'absorption atomique ont été réalisées dans le Laboratoire de Monsieur le Professeur J. CUEILLERON. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tous mes camarades de laboratoire ainsi qu'au service technique pour l'aide précieuse et désintéressée qu'ils m'ont toujours apportée.

S O M M A I R E

INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u>	
DETERMINATION DES DOMAINES DES EQUILIBRES.....	3
A - Méthodes d'étude des équilibres entre phases.....	4
B - Techniques d'étude des systèmes.....	7
1 - Méthodes dynamiques.....	7
2 - Méthodes statiques.....	22
<u>CHAPITRE II</u>	
PRODUITS DE DEPART ET DOSAGES.....	33
A - Produits utilisés.....	34
B - Dosages.....	37
<u>CHAPITRE III</u>	
PRESENTATION DES DOMAINES DES EQUILIBRES.....	39
A - Système binaire $\text{TlF-H}_2\text{O}$	40
B - Système binaire $\text{NH}_4^{\text{F}}\text{-TlF}$	49
1 - Le fluorure d'ammonium.....	49
2 - Le fluorure de thallium.....	52
3 - Le système binaire $\text{NH}_4^{\text{F}}\text{-TlF}$	53
C - Système binaire $\text{NH}_4^{\text{F}}\text{-H}_2\text{O}$	58
D - Système ternaire $\text{NH}_4^{\text{F}}\text{-TlF-H}_2\text{O}$	68
1 - Description des isothermes.....	68
2 - Le diagramme polythermique.....	91

CHAPITRE IV

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES PHASES EN EQUILIBRE.....	99
A - Généralités.....	100
B - Exploitation thermodynamique d'un diagramme.	105
C- Application à l'étude de nos systèmes.....	106
1 - Dispositifs expérimentaux.....	107
2 - Résultats expérimentaux.....	111
CONCLUSION.....	127
BIBLIOGRAPHIE.....	129

--OOO--

I N T R O D U C T I O N

Le thallium et ses composés n'ont pas toujours suscité l'intérêt que la place de cet élément - le plus lourd de la colonne III B - ou la ressemblance de l'ion Tl^+ avec les ions des métaux alcalins, pouvaient suggérer pour des études comparatives. Depuis quelques années, cependant, le nombre de publications qui lui sont consacrées a considérablement augmenté.

Dans le cadre d'une étude menée au laboratoire pour améliorer la préparation (1) et la connaissance physico-chimique des sels de thallium I comme le nitrate (2), le carbonate (3)(4), le phosphate (5), l'acétate (6), le formiate (7), le sulfite (8) etc... nous nous sommes plus spécialement intéressés au fluorure TlF . Ce composé a été préparé pour la première fois en 1865 par WILLM (9) et par KUHLMANN (10) peu de temps après la découverte du thallium. Il faut cependant attendre 1935 pour que KETELAAR (11) en étudie la structure à la température ordinaire et que HAYEK (12) en donne les principales constantes physiques.

L'étude structurale et physico-chimique du fluorure de thallium I soit directement, soit à l'occasion de travaux faisant intervenir ce sel, a été reprise au cours de ces dernières années par de nombreux auteurs (13) à (22). Elle a conduit à la mise en évidence d'une transformation allotropique à $82^{\circ}C$. Si les propriétés cristallographiques de l'espèce stable au-dessus de la transition semblent bien établies, à basse température les auteurs n'ont pu se mettre d'accord et avancent un certain nombre de groupes d'espace différents.

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcés de préparer un fluorure de thallium aussi pur que possible et nous avons examiné certaines de ses propriétés en étudiant les équilibres entre phases qui interviennent dans les systèmes binaires $\text{TlF-H}_2\text{O}$ (23), $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ (24) et $\text{NH}_4\text{F-TlF}$ (25). Ce dernier système a permis de montrer l'influence de la pression sur les équilibres entre phases.

Le fluorure d'ammonium a été choisi en raison des similitudes que NH_4^+ , comme Tl^+ , présente avec les ions alcalins.

L'étude du système ternaire $\text{TlF-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ a permis de confirmer les phases, certaines nouvelles, mises en évidence dans les systèmes précédents et de préciser leur domaine d'existence.

Enfin, à partir de mesures calorimétriques, un essai d'exploitation thermodynamique de nos résultats a été effectué et il fait l'objet du dernier chapitre.

CHAPITRE I

DETERMINATION DES DOMAINES DES EQUILIBRES

A - METHODES D'ETUDE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES

Les problèmes posés par l'étude des équilibres entre phases sont de deux ordres : la détermination et le domaine d'existence des phases en équilibre et, d'autre part, les propriétés de ces phases et de ces équilibres.

En ce qui concerne les propriétés des phases, les méthodes seront spécifiques de l'approche que l'on veut faire du phénomène : selon que l'on s'intéresse à l'aspect microscopique ou macroscopique, également aux propriétés optiques ou électriques, ou encore, aux fonctions thermodynamiques des équilibres.

L'identification et le domaine d'existence des phases, quant à eux, sont généralement obtenus simultanément à l'aide des deux méthodes générales que sont l'analyse thermique et les mesures des solubilités.

L'analyse thermique a pour objet la variation de température d'un mélange de composition connue en fonction du temps. Elle pourra être directe ou différentielle et permet de définir :

- . les paliers d'invariance,
- . la composition des espèces chimiques qui se manifestent.

Dans ce but, les diagrammes de TAMMANN (26)(27)(28) sont établis en portant les longueurs des paliers thermiques en fonction de la composition pour des mesures effectuées dans des conditions identiques et des masses d'échantillon équivalentes,

- . les courbes de liquidus dans certains cas favorables.

Pour les mesures des solubilités, on opère de la manière suivante : un mélange dont la composition est calculée de façon à obtenir une solution saturée est maintenu dans un thermostat et agité jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On laisse le mélange décanter. On effectue alors un prélèvement de la phase liquide et du résidu qu'on analyse :

. Dans un système binaire, la composition de la solution saturée détermine un point de la courbe de liquidus.

. Pour un système ternaire, il existe une relation entre les points représentatifs du mélange de départ (ensemble) de la solution saturée et du résidu (reste) qui demeure au fond du tube après prélèvement d'une partie de la solution. Sur l'isotherme représentative des équilibres, ces trois points sont en effet alignés avec le point conjugué du point solution.

* Si l'équilibre est monovariant, les deux points conjugués décrivent respectivement la courbe de liquidus et la courbe de solidus. Lorsque la phase solide a une composition constante, le solidus se réduit à un point et les droites de conjugaison relatives à différents mélanges convergent vers le point représentatif de la composition du solide.

* Si l'équilibre est invariant, la composition du liquide demeure invariable et toutes les droites convergent vers le point solution.

Ces propriétés sont mises à profit dans la méthode des ensembles (29) et dans celle des restes (30).

Dans beaucoup de cas, l'utilisation de ces deux méthodes d'analyse thermique et des solubilités conduit au tracé complet des diagrammes d'équilibre entre phases. Il arrive, cependant, comme nous allons le voir sur des exemples, qu'elles se heurtent parfois à des difficultés insurmontables et qu'il devient nécessaire d'adopter une technique spécifique au problème étudié.

Exemples d'utilisation d'autres méthodes

La convergence des droites de conjugaison n'est que toute théorique et bien souvent dans la pratique, du fait des erreurs expérimentales, il est difficile de choisir entre deux phases solides dont les compositions sont voisines. Dans le cas des systèmes binaires, la méthode des solubilités ne donne aucun renseignement sur le solide lui-même.

Ainsi, dans l'étude du système binaire $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ (24), un examen bibliographique avait montré l'existence d'une zone de cristaux mixtes glace- NH_4F . Pour connaître ses limites, il était intéressant de tracer la branche de solidus dans son intégralité.

Les courbes obtenues par analyse thermique à basse température ne nous permirent pas de définir ces limites avec une précision satisfaisante. De plus, pour des compositions en NH_4F situées au-delà de l'eutectique, elles présentaient une série d'accidents thermiques très proches les uns des autres, ce qui rendait les courbes inexploitable. Nous avons dû recourir, d'une part à des mesures de dilatométrie de mélanges liquide-solide et, d'autre part, à la méthode de l'impureté radioactive ; elle complète les mesures des solubilités et permet par addition d'une trace de produit radioactif comme impureté soluble, de calculer la composition de la phase solide en équilibre.

L'emploi conjugué de ces deux méthodes nous a permis non seulement de délimiter complètement la zone de cristaux glace- NH_4F , mais également d'en mettre une autre en évidence, située au-delà de l'eutectique.

Une confirmation de nos résultats nous a été apportée, par ailleurs, avec l'étude du système ternaire $\text{NH}_4\text{F}-\text{TlF}-\text{H}_2\text{O}$.

D'autres exemples sont le fluorure d'ammonium anhydre (31) et le système binaire $\text{NH}_4\text{F}-\text{TlF}$ (25).

Le fluorure d'ammonium se sublime lorsqu'on le chauffe sous la pression atmosphérique et le phénomène s'accompagne d'une dissociation :



Le fluorure d'hydrogène se recombine partiellement à NH_4F pour donner le fluorhydrate NH_4F , HF en tube scellé.

Ce phénomène est assez général avec les sels d'ammonium. Ainsi, ERDEY et ses collaborateurs (32) ont étudié de nombreux sels d'ammonium, dont NH_4F , et ont cherché, en particulier, la température à laquelle le sel peut être desséché sans décomposition.

La fusion de NH_4F et le système $\text{NH}_4\text{F}-\text{TlF}$ ne peuvent être étudiés que dans des conditions rendant la dissociation négligeable, c'est à dire sous des pressions bien supérieures à la pression atmosphérique. Les mesures ont été effectuées avec une méthode d'analyse thermique, sous pression constante et dans laquelle la phase vapeur est pratiquement éliminée.

Ces exemples nous montrent qu'il est parfois nécessaire d'utiliser des techniques spécifiques à chaque système ; elles ont été regroupées dans le paragraphe suivant.

B - TECHNIQUES D'ETUDE DES SYSTEMES

On peut rassembler les différentes techniques d'étude des systèmes en deux groupes de méthodes.

Des méthodes dynamiques dans lesquelles on étudie la variation, en fonction du temps, d'une propriété physique d'un mélange de composition globale constante. Le choix de la grandeur physique sera dicté par la facilité à suivre sa variation. Dans le cas de l'analyse thermique, par exemple, on enregistre la variation de la température en fonction du temps. On pourra également suivre la dilatation d'un mélange en fonction du temps, ou encore la densité etc...

Des méthodes statiques qui permettent de déterminer la nature et la composition des phases en équilibre à température constante.

La méthode principale est la mesure des solubilités, mais on peut également y inclure la radiocristallographie comme moyen d'identification de phase.

1 - Méthodes dynamiques

a - Analyse thermique

Au cours de ce travail, nous avons effectué des mesures d'analyse thermique directe ou différentielle en opérant par échauffement, ce qui permet de conduire presque à volonté la cristallisation

d'un mélange. Cette méthode, maintenant classique depuis les travaux de ROLLET et de ses collaborateurs, est décrite dans un ouvrage récent (33).

Une expérience est habituellement menée de la manière suivante : un mélange, préparé par pesée des constituants et rendu homogène par chauffage, est refroidi à température suffisamment basse pour que la solidification soit complète. Suivant la composition du mélange, une trempe est effectuée dans l'eau ou dans l'air liquide. Il est parfois nécessaire d'effectuer un recuit à une température fixée et pendant un temps déterminé. Le mélange est ensuite réchauffé lentement et sa température enregistrée en fonction du temps.

En opérant de façon identique d'une expérience à l'autre - même appareillage, même régime de chauffe etc... -, on obtient des résultats reproductibles et il devient possible, en étudiant des mélanges de composition variable, de comparer les courbes d'analyse thermique et de faire une étude calorimétrique des invariants. Les ensembles d'analyse thermique sont très variés, selon la nature du système.

α. Analyse thermique sous la pression atmosphérique :

Avec les composés du fluor, le phénomène le plus gênant est la corrosion. On utilise des tubes laboratoire en argent qui résistent assez bien, même à chaud. Les autres difficultés à surmonter sont propres à tous les systèmes eau-sel. Par exemple :

- les variations brusques de volume qui accompagnent la cristallisation : on y remédie facilement lorsque le tube n'est pas en métal, en utilisant du "versilic". Ce matériau a l'avantage de rester souple à basse température.

- la ségrégation : les cristaux se séparent de la solution et tombent au fond du tube ou, au contraire, comme c'est le cas pour la glace ou NH_4F , se rassemblent au-dessus du liquide. Deux techniques permettent d'y remédier :

. Dispositif antiségrégation :

On dispose dans le mélange une spirale d'argent montée sur un tube d'argent semi-capillaire, fermé à sa partie inférieure et

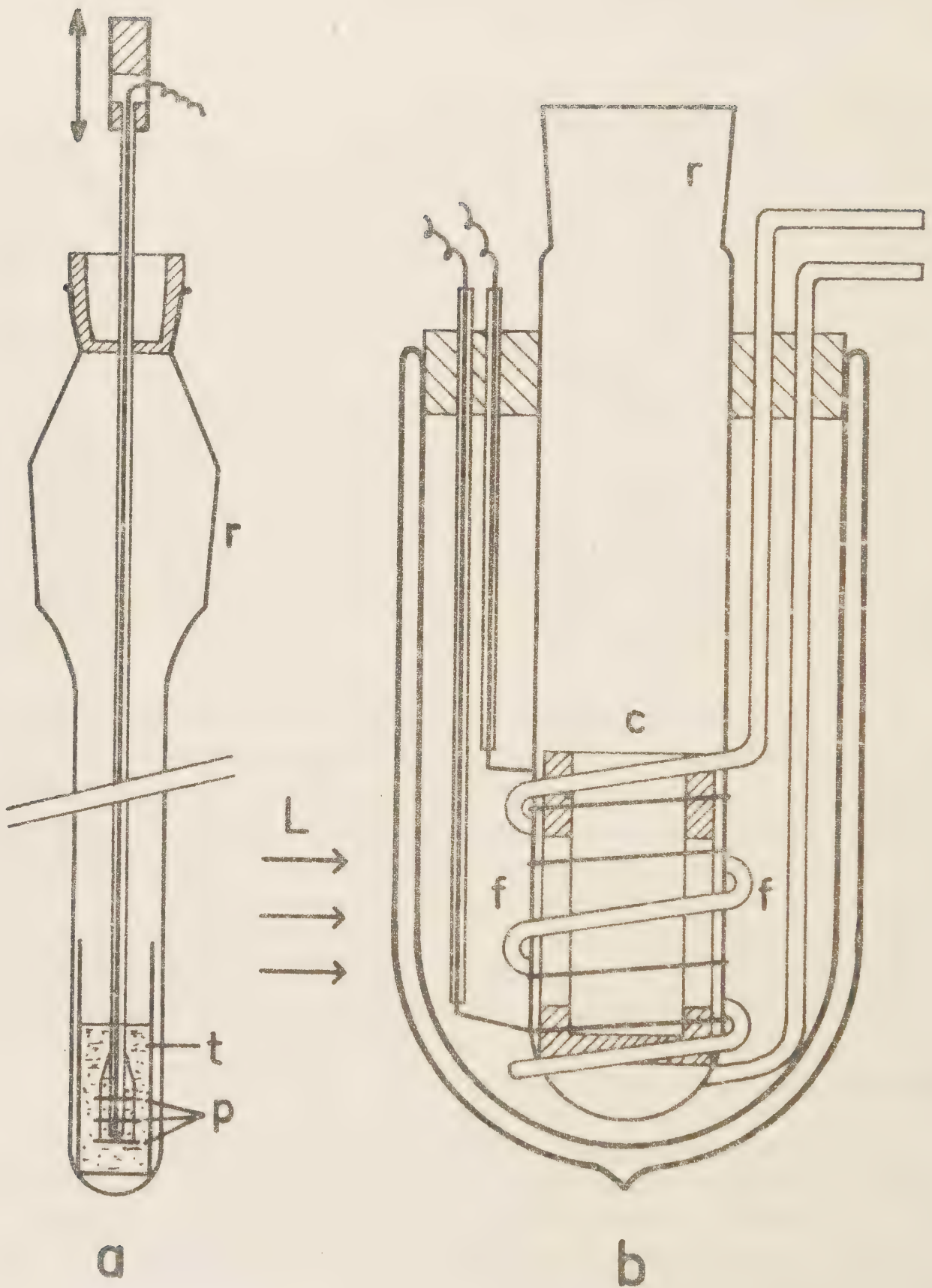
dans lequel viendra se glisser le thermocouple. Ou encore, on remplit le tube de bourre de laine d'argent. Le contact cristaux-solution est ainsi très amélioré.

• Analyse thermique avec agitation :

Les mesures ont été conduites avec l'appareil représenté par la figure 1. Il comporte deux parties. La première (a) est constituée d'un tube de verre "pyrex" portant un rodage R. Au fond, on dispose le tube laboratoire T, contenant le mélange en cours d'étude et constitué d'un matériau synthétique type "versilic". Dans le mélange étudié, plonge un agitateur constitué de plusieurs plateaux d'argent P, soudés à l'extrémité d'un long tube semi-capillaire en acier inoxydable. Un moteur vibrant, connecté à la partie supérieure de l'agitateur, permet de brasser énergiquement le mélange pendant toute la durée de la mesure d'analyse thermique. Le tout est rendu étanche grâce à un bouchon de caoutchouc, évidé au centre à l'endroit du passage de l'agitateur. Dans l'axe du tube d'acier, on glisse un couple thermoélectrique fer-constantan, isolé sous gaine de verre textile. Les deux fils de couple et l'extrémité inférieure du tube sont brasés ensemble à l'argent.

La deuxième partie de l'appareil (b) est un four constitué d'un Dewar non argenté de 1 litre, dans lequel un bouchon maintient un gros tube de verre "pyrex" s'ajustant, grâce à un rodage R, avec la partie (a). Un bobinage en acier super-Imphy permet de chauffer ce tube tandis qu'un serpentín de verre, parcouru soit par un liquide thermostaté, soit par de l'air liquide, autorise toutes les trempes et tous les recuits nécessaires. Une fois les deux rodages R en place, le mélange étudié se trouve centré à l'intérieur d'un bloc d'aluminium C, homogénéisant la température et dans lequel on a ménagé deux étroites fenêtres f pour pouvoir observer, grâce à une lampe L, l'intérieur du tube laboratoire.

Avec un tel appareil, les courbes d'analyse thermique obtenues sont proches des courbes théoriques. Les paliers d'invariance sont bien définis mais, de plus, les fins de fusion sont nettement marquées et en excellente concordance avec celles obtenues par mesure de solubilité.



DISPOSITIF D'ANALYSE THERMIQUE AVEC AGITATION

- Figure 1 -

8. Analyse thermique sous pression :

Pour la détermination des invariants situés au-dessus de la courbe d'ébullition des mélanges liquide-solide, il est nécessaire d'utiliser un système étanche et capable de résister à la pression. Nous avons effectué les mesures dans une bombe d'acier inoxydable 18/8 Mo capable de fonctionner jusqu'à 500 bars et 500°C (34). Cependant, ce dispositif ne permet pas d'obtenir les accidents thermiques relatifs aux fins de fusion des mélanges en raison du détitrage (31)(35).

Envisageons le cas d'un mélange binaire dont l'un des constituants est volatil : l'eau dans notre cas. Lorsqu'on chauffe cet échantillon de composition déterminée dans une enceinte hermétiquement close, une masse d'eau de plus en plus importante se vaporise à mesure que la température augmente. Il en résulte un accroissement de la concentration du sel dans le mélange liquide-solide.

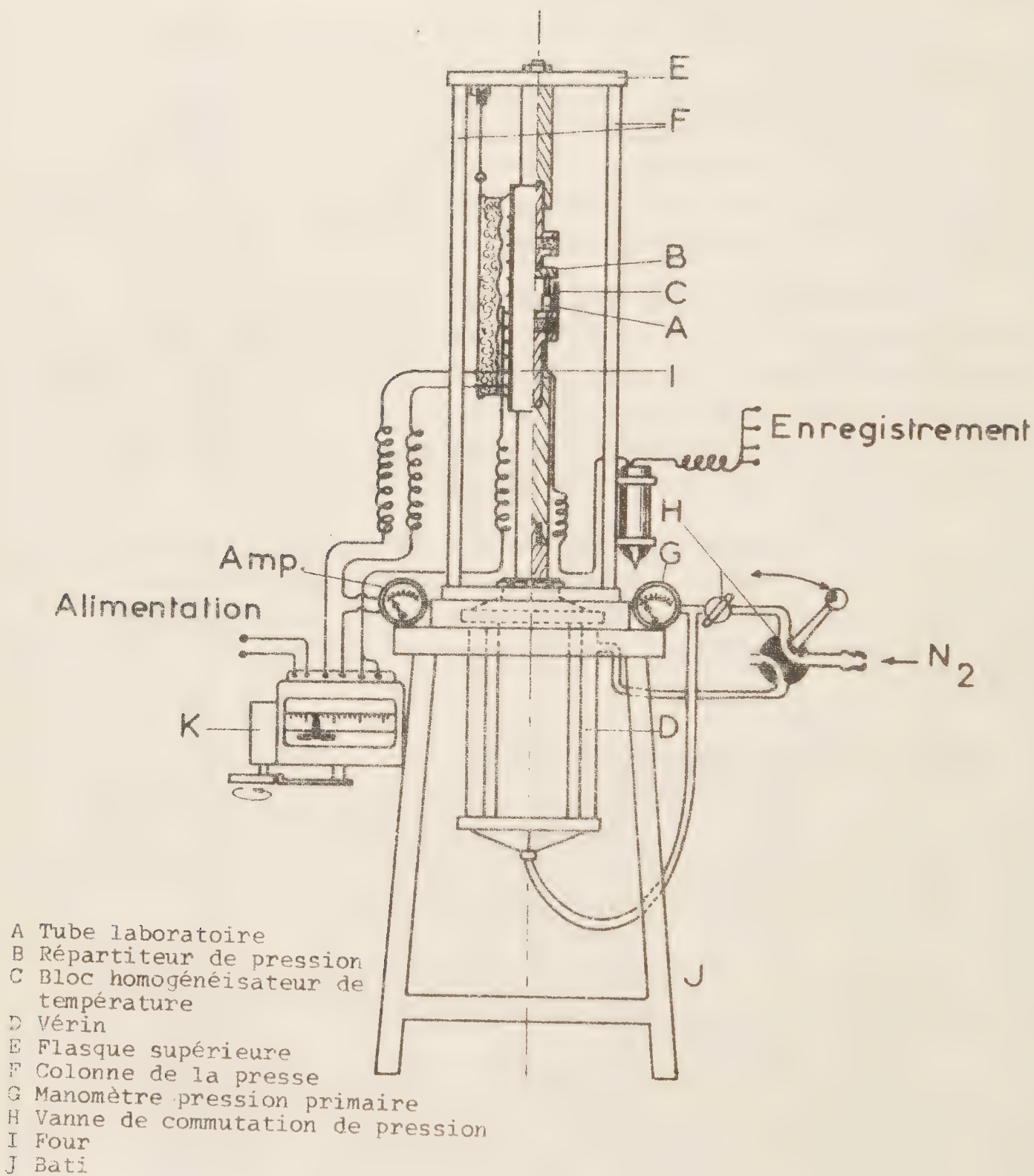
Si on représente la température des accidents thermiques en fonction de la composition du mélange initial, on obtient un diagramme où le liquidus est déplacé vers le sel. La courbe sera d'autant plus déformée que le "volume mort" offert à la vapeur est plus grand.

γ. Analyse thermique sans volume mort :

La présence d'un "volume mort" offert à la vapeur devient particulièrement gênant dans l'étude du fluorure d'ammonium. Comme nous l'avons déjà dit, NH_4F se sublime sous la pression atmosphérique et le phénomène s'accompagne d'une dissociation.

Nous avons été conduit à utiliser un dispositif qui, sans supprimer totalement la phase gazeuse, du moins la rend négligeable.

L'appareil utilisé (figure 2) a été entièrement réalisé au laboratoire (31)(36). Il permet d'effectuer des mesures d'analyse thermique directe ou différentielle dans une gamme de pressions allant de 0 à 5000 bars et une gamme de températures allant de l'ambient à 900°C. Il comporte trois parties essentielles : la presse, l'enceinte de mesure, la régulation thermique.



ENSEMBLE D'ANALYSE THERMIQUE SANS VOLUME MORT

* Ensemble haute pression :

Il se compose d'un vérin pneumatique CROUZET monté sur un bâti constitué par deux plaques d'acier mi-dur (E) de 30 cm de côté et de 2 cm d'épaisseur et de 4 colonnes (F) du même acier de 100 cm de hauteur.

L'ensemble est posé sur un socle en cornières d'acier doux. L'échantillon est comprimé entre un mandrin fixé à la plaque supérieure et le piston du vérin. Le vérin utilisé (CROUZET, type U 242-100 de N AVR) est alimenté avec de l'azote comprimé sous une pression au plus égale à 12 bars par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies (H) qui commande la montée et la descente du piston. La force maximale délivrée est de 5 tonnes.

* Régulation thermique :

Le four est constitué d'un cylindre de mullite sur lequel est enroulé un fil de résistance super-Imphy. A proximité immédiate de celui-ci se trouve un long tube de mullite de 2 mm de diamètre qui sert de gaine au thermocouple de régulation. L'isolement électrique de l'ensemble est réalisé au moyen de ciment réfractaire Al 320. Le tout est placé au centre d'une carcasse d'amiante cerclée d'aluminium. Un remplissage de vermiculite et de poudre d'amiante assure l'isolement thermique du four. Celui-ci peut être monté ou descendu pour la mise en place des échantillons avant les mesures.

La régulation du four est commandée par un thermocouple chromel-alumel relié par l'intermédiaire d'une boîte de rapport servant de diviseur de tension à un relais galvanométrique (K) du type Pyrométrie Industrielle (T C 2 index code T C 125). Cinq cycles de déroulement sont réalisables par l'intervention de pignons et de chaînes.

Des cames interchangeable permettent d'assurer des programmes de chauffage ou de refroidissement réglables à volonté.

* Enceintes de mesure :

Deux types ont été réalisés :

. Une enceinte d'analyse thermique différentielle (figure 3) qui se compose de trois tubes laboratoire en acier inoxydable 18/8 Mo, répartis symétriquement sur un socle A. Ils sont isolés thermiquement et électriquement par des disques d'amiante et de mica comprimés(C).

Au centre de ces disques, des pastilles d'argent de 5 mm de diamètre et de 1/10 mm d'épaisseur sont fixées aux fils des thermocouples par brasure d'argent. L'ensemble comporte donc 2 thermocouples : l'un donne la température du témoin, l'autre la différence de température entre l'échantillon étudié et un autre témoin. Les fils de couples thermoélectriques sont en alliage BTE-CTE d'Imphy.

. Une enceinte d'analyse thermique directe qui se compose (figure 4) :

- d'un cylindre alésé à 1,5 cm : son diamètre extérieur est de 2,5 cm. Le fond est plat et la hauteur totale du tube est de 4 cm.

- d'une capsule en téflon qui, renversée à l'intérieur du cylindre, assure l'étanchéité et permet l'application de la surface libre du produit sur le fond mince du cylindre.

- d'un piston (D) ajusté de façon à glisser librement mais sans jeu dans le cylindre. Il transmet la pression choisie à l'échantillon.

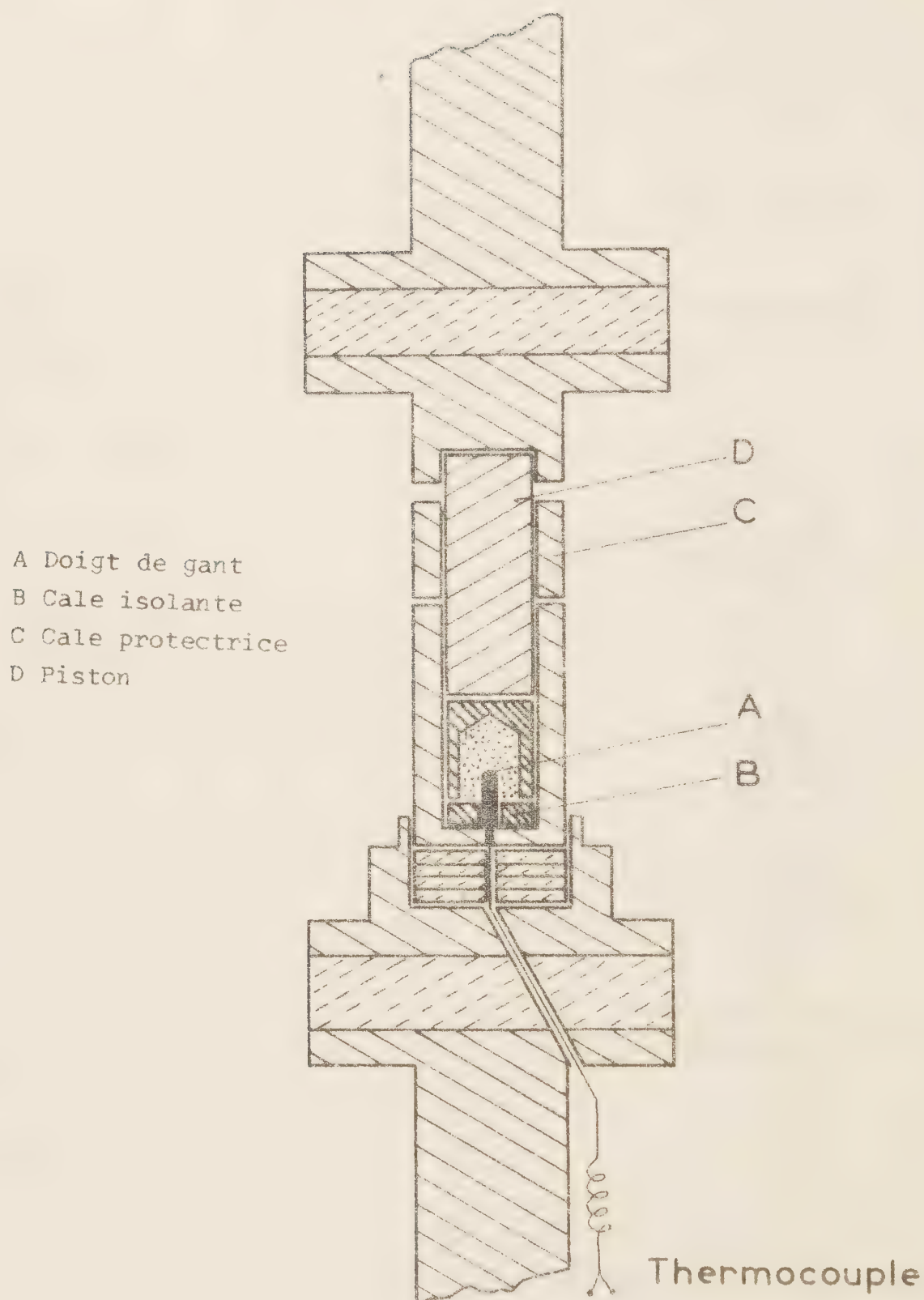
- d'un doigt de gant (A) et d'une cale (B) en téflon qui permettent de placer la soudure du thermocouple au sein de l'échantillon et, d'autre part, d'isoler thermiquement cet échantillon du corps métallique. Les accidents thermiques sont, de ce fait, importants et bien définis en température.

- d'une cale (C) qui limite le déplacement du piston : on risquerait sans cela (en cas de fluage excessif de la capsule) d'écraser le doigt de gant.

Mesure des pressions

Entre la plaque supérieure du bâti et le mandrin, un capteur de forces SEXTA à jauges de contrainte, type 2005 FC (classe 0,25 %, étendue de mesure 0-5000 kg) a été intercalé. Il est monté sur une platine refroidie par circulation d'eau afin de le maintenir à température sensiblement constante (la résistance des jauges variant légèrement avec la température) et d'éviter le risque de décollement des jauges. Il est relié à une alimentation stabilisée SEXTA, type 3003.

- 34. mare 3 -



TETE DE MESURE D'ANALYSE THERMIQUE DIRECTE

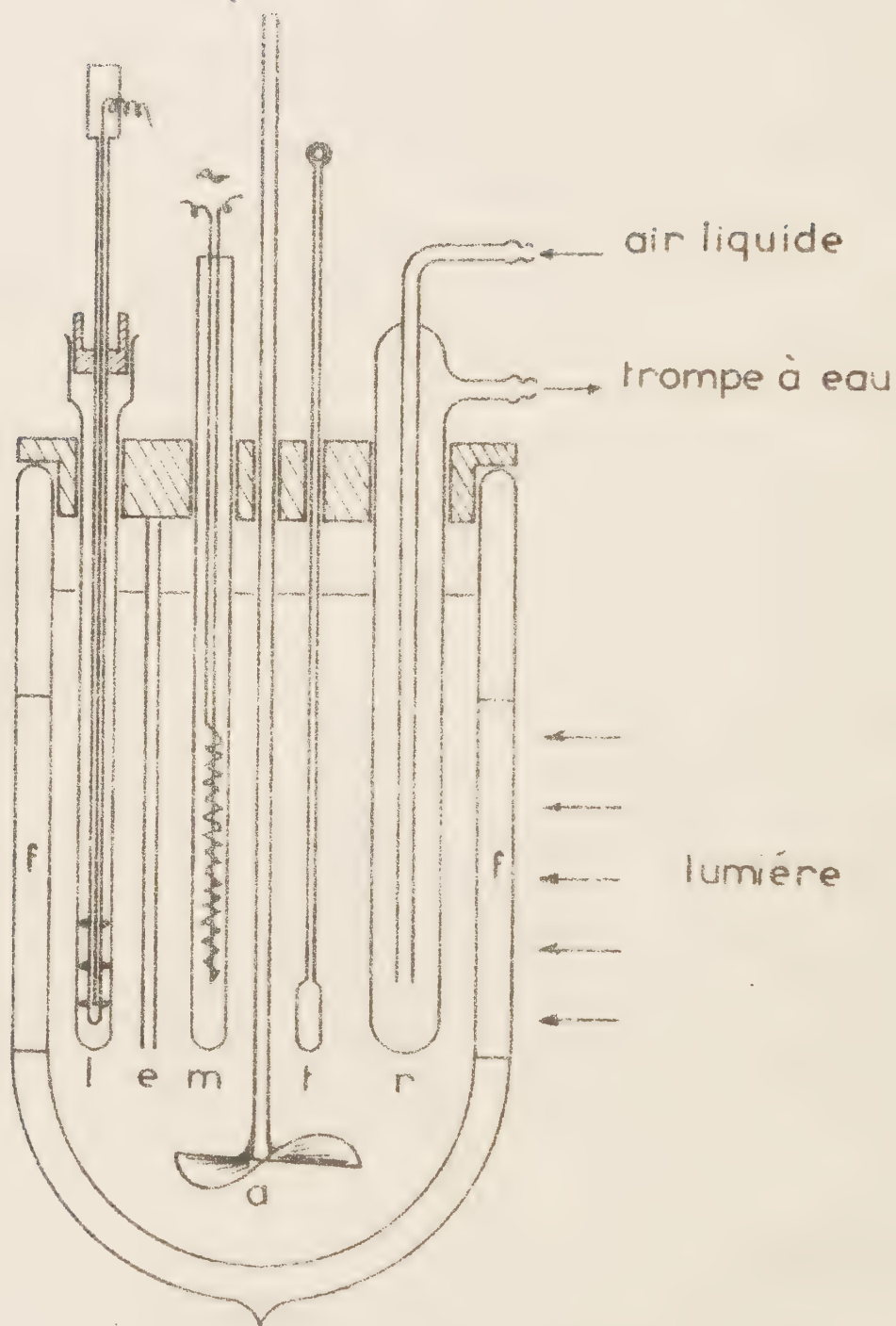
b - Mesure des solubilités par disparition des cristaux

C'est, en quelque sorte, une mesure d'analyse thermique dans laquelle on observe le mélange cristaux-solution que l'on chauffe. Il suffit de noter la température de disparition des derniers cristaux pour avoir un point de la courbe de liquidus correspondant à la composition du mélange étudié.

L'appareil (figure 5) est essentiellement constitué d'un vase Dewar possédant deux fenêtres non argentées, diamétralement opposées. Il est rempli d'un liquide pouvant servir de fluide thermostatique à la température de travail (alcool méthylique ou éthylique, eau, huile de vaseline etc...). Le bain peut être refroidi par aspiration d'air liquide dans un tube A à double paroi, puis réchauffé au moyen d'une résistance électrique. Un thermomètre de contrôle permet de suivre l'évolution de la température qu'un agitateur homogénéise. Le tube laboratoire contient le mélange en cours d'étude. Dans ce mélange plonge un agitateur à plateaux vibrant à 100 p/s avec une amplitude de 2 à 3 mm. On obtient ainsi un brassage excellent du contenu du tube laboratoire. Fabriqué en "Pyrex" à partir d'un tube semi-capillaire, l'agitateur possède une cavité axiale où l'on glisse un thermocouple fer-constantan qui permet de suivre d'une manière sensible et précise la température du mélange. Une lampe électrique est placée derrière une des fenêtres transparentes et on observe les cristaux par l'autre. La lumière directe est supprimée par un écran de façon à avoir un éclairage latéral. Les cristaux apparaissent brillants sur fond sombre, ce qui améliore considérablement la visibilité.

c - Dilatométrie

Deux types de mesures ont été effectués. D'une part, au cours de l'étude du système binaire $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ (24), nous avons étudié des zones de cristaux mixtes par dilatation de mélanges liquide-solide et, d'autre part, nous avons tracé des courbes de dilatation du fluorure de thallium anhydre.



DISPOSITIF DE SOLUBILITE PAR DISPARITION DE CRISTAUX

- Figure 5 -

α. Dilatométrie de mélanges liquide-solide :

L'appareil, de type classique, est représenté dans la figure 6. Il comporte un corps en verre "Pyrex", d'une capacité de 100 ml environ et surmonté d'un rodage. La tête de lecture, constituée par un tube capillaire gradué, est fixée sur la partie femelle du rodage. Un robinet à pointeau, soudé latéralement à l'ampoule permet d'amener le niveau du liquide transmetteur de la dilatation au zéro de la graduation.

Une mesure est conduite de la manière suivante : le mélange étudié, de composition connue, est introduit dans le dilatomètre et recouvert d'hexane. L'appareil est placé dans un thermostat. Après cristallisation complète du mélange, le niveau de l'hexane est ajusté au zéro de la graduation à l'aide du robinet. On trace alors la courbe niveau de l'hexane dans le tube en fonction de la température.

β. Dilatométrie de solide :

Les mesures ont porté sur le fluorure de thallium anhydre préparé au laboratoire. Elles ont été réalisées en collaboration avec MICHAUD (Laboratoire de Chimie minérale des sels à Paris) sur un barreau préalablement fondu.

Préparation de l'échantillon :

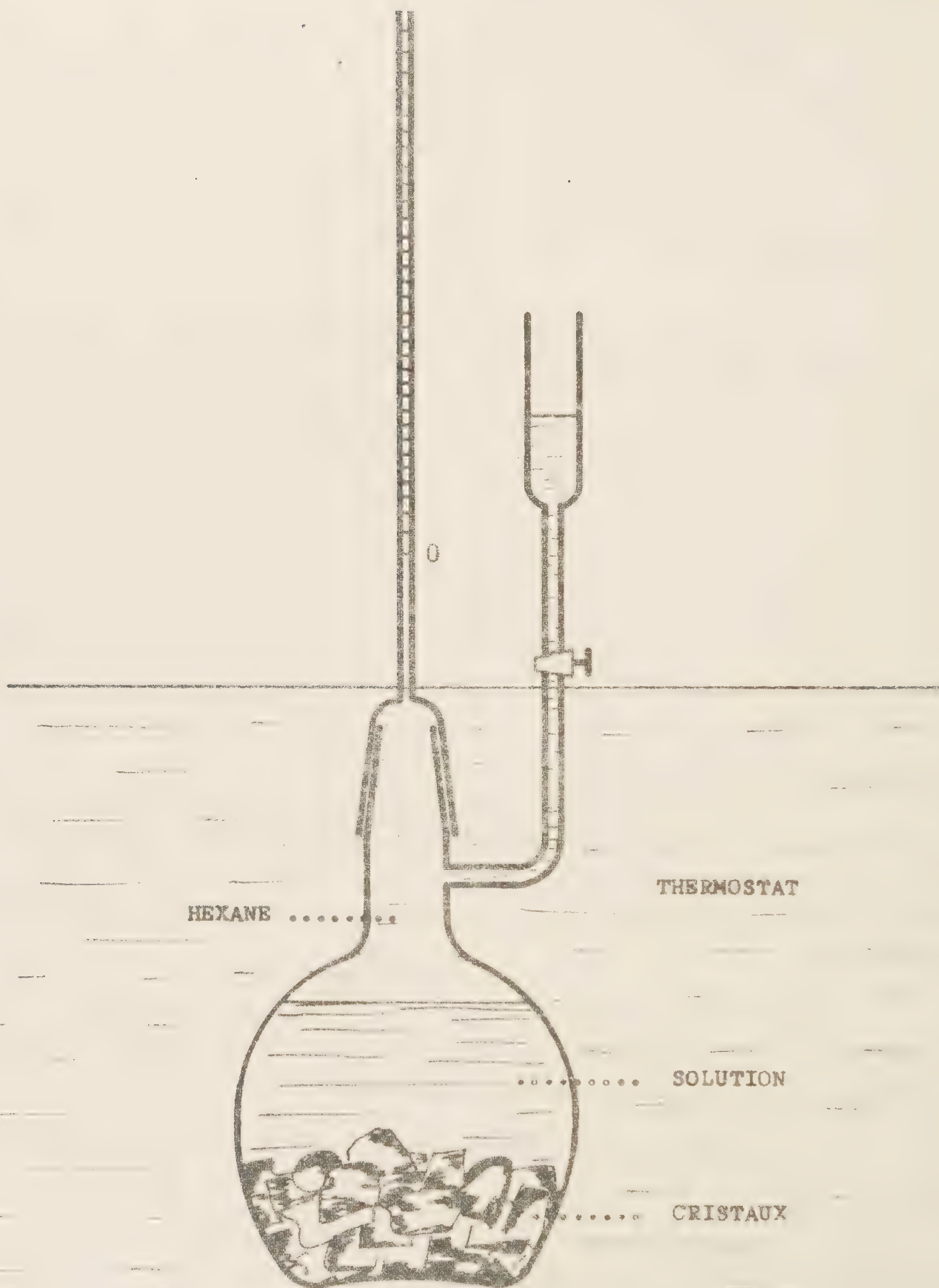
Le produit est placé dans un tube d'argent, lui-même placé dans un tube laboratoire en "Pyrex" (figure 7). Il est fermé par un bouchon rodé comportant le passage d'un thermocouple platine-platine rhodié qui permet de suivre sur un enregistreur la montée en température.

Le produit fondu est coulé dans un moule en duralumin de forme parallélépipédique de 36 mm^2 de section. Le batonnet obtenu n'adhère pas au métal et est facilement sorti.

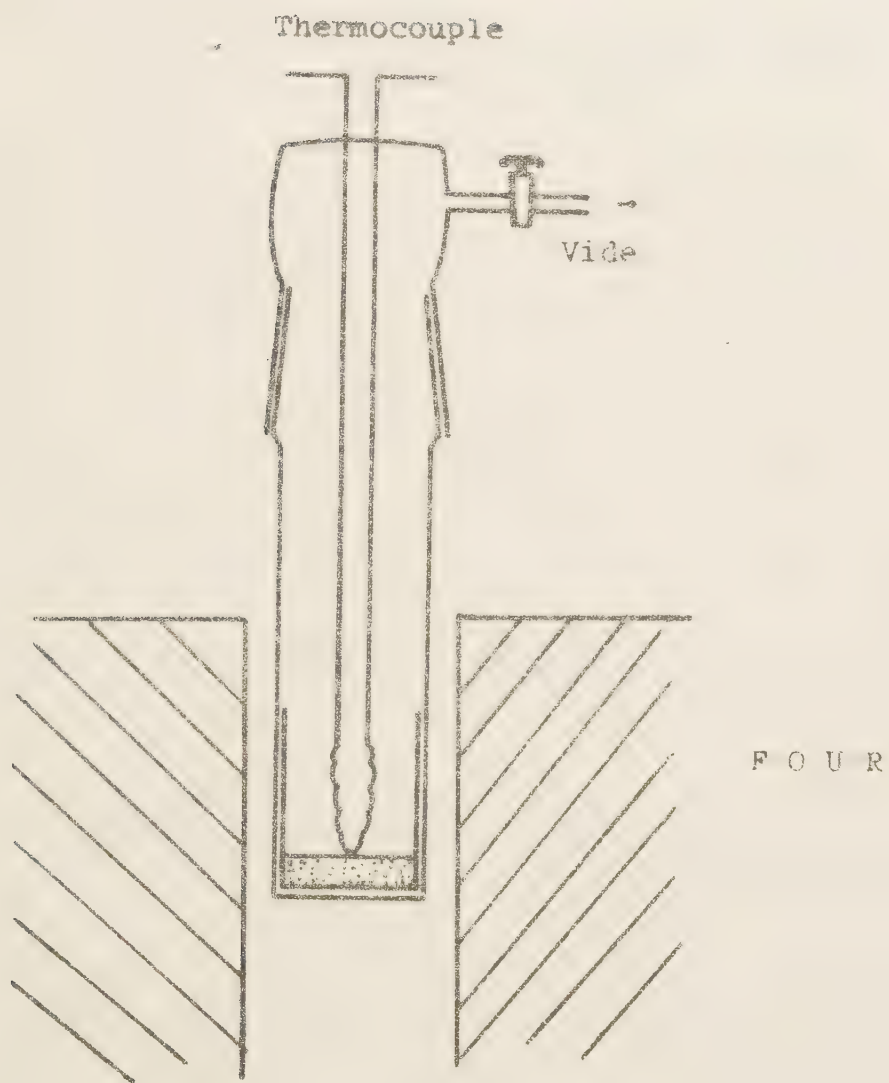
Nous avons préparé des barreaux de 20 et 50 mm de longueur.

Mesures :

L'appareil utilisé est un dilatomètre ADAMEL, système CHEVENARD à enregistrement photographique, monté avec une "tête à dilatation vraie" qui permet ainsi le tracé de la courbe de dilatation



DILATOMETRE POUR MELANGE LIQUIDE-SOLIDE



PREPARATION DE L'ECHANTILLON PAR FUSION

- Figure 7 -

vraie de la substance étudiée. Les essais ont été effectués en atmosphère d'azote R : par deux fois, on fait le vide dans l'appareil et on introduit l'azote. Le four à réglage automatique par fil dilatable, système CHEVENARD-JOUMIER, type CT, est équipé pour permettre la réalisation d'un cycle thermique imposé (40, 75 et 150°/h). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié dont la soudure est très voisine de l'échantillon. Le thermocouple est branché, par l'intermédiaire d'une source froide (glace fondante) à un millivoltmètre AOIP. On note, à intervalles réguliers, les déplacements du spot. Le moment de la mesure est enregistré sur la plaque photographique par un point.

Une autre étude a également été entreprise sur notre demande par MURAT (32) (Laboratoire de Chimie appliquée et de Génie chimique, Villeurbanne) et a porté sur une poudre consolidée. Poudre consolidée : éprouvette de 6,5 mm obtenue par compactage non isostatique de l'échantillon pulvérulent, sous 1540 bars.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un dilatomètre CHEVENARD, modèle 50, construit par ADAMEL.

2 - Méthodes statiques

a - Solubilités

Le principe étant simple, nous examinerons rapidement les techniques et appareillages.

Thermostats :

Suivant les températures envisagées, ils sont de types différents. Entre -40°C et l'ambient, le thermostat utilisé est un cryostat UK 80 (LAUDA) ; sa stabilité est de l'ordre de 5/100° de degré. Au-dessus de ces températures, on utilise des thermostats à eau ou à huile. Leur précision est supérieure au 1/10° de degré. Ils ont été décrits au cours de travaux antérieurs (34)(38).

Tubes laboratoire et agitateurs :

Pour les mesures effectuées en-dessous de l'ambiant, les tubes laboratoire sont en verre "Pyrex", munis d'un agitateur rotatif à joint de mercure (38). Au-dessus de 30°C, les solutions de fluorures attaquent rapidement le verre, on utilise alors un tube de polyéthylène avec un agitateur vibrant constitué du même matériau. L'étanchéité est assurée par un bouchon de caoutchouc évidé au centre.

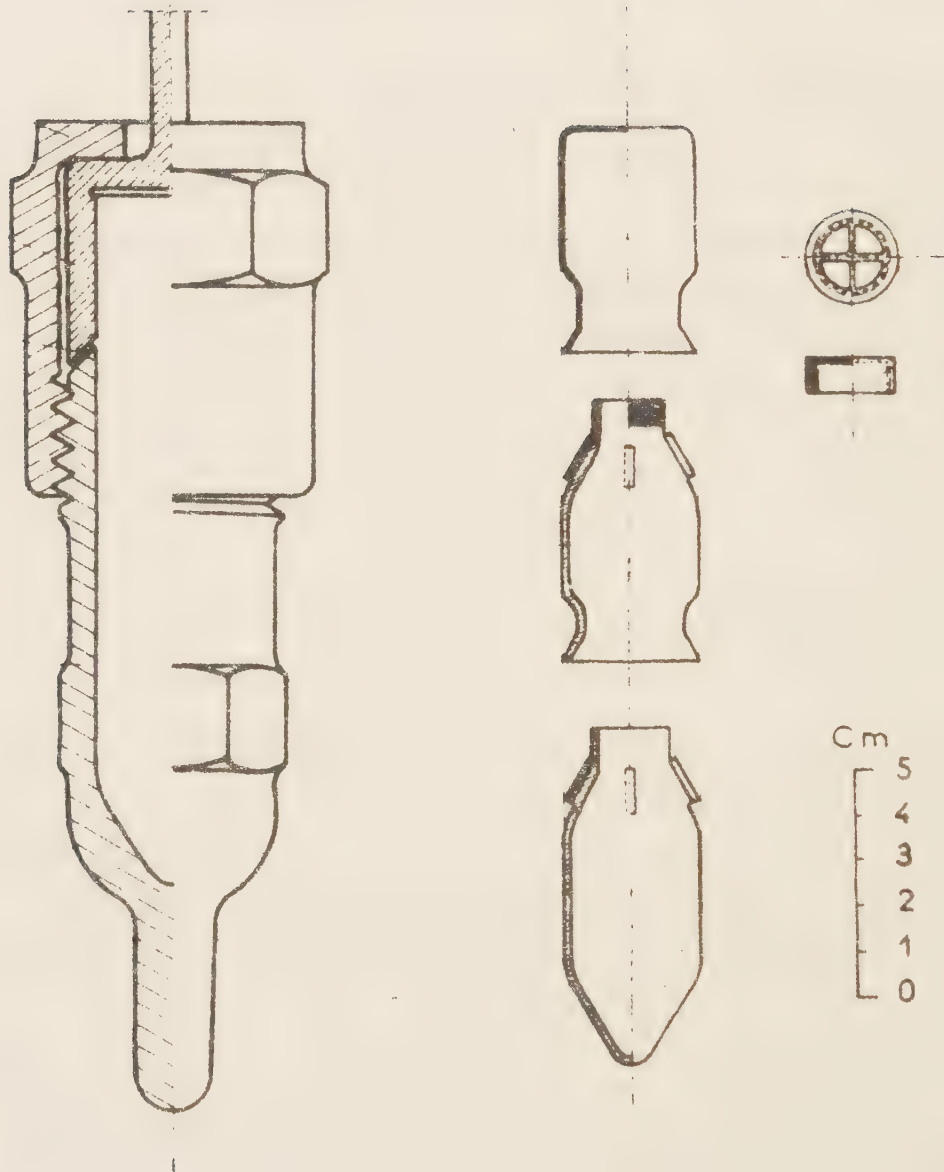
Obtention des équilibres et prélèvements :

Avec les dispositifs d'agitation décrits, l'équilibre est atteint en quelques heures. On a toujours cependant maintenu l'agitation pendant 12 heures. Le prélèvement s'effectue au moyen de pipettes de volumes appropriés, selon la concentration de la solution, et portées à la température du mélange étudié. Elles possèdent un rodage à la partie inférieure où se fixe un embout amovible garni d'un disque de verre fritté. Dès que le prélèvement est effectué, on retire l'embout et on laisse écouler le liquide dans un vase à tarer.

Solubilité sous pression :

Vers 100°C, il est nécessaire d'utiliser, pour les mesures de solubilité, un dispositif permettant de travailler sous pression.

Nous nous sommes servis d'un appareil mis au point par BOUAZIZ (39). Il comprend une bombe en acier inoxydable formant autoclave. Elle contient trois pièces en nichrome, emboîtées les unes dans les autres. La première, de forme cylindrique à fond conique, est le tube laboratoire. La deuxième est fermée à sa partie inférieure par un filtre en monel d'UGINE-CARBONE. La troisième sert à recueillir la phase liquide (figure 8). La bombe, munie de son dispositif intérieur, lui-même garni du mélange à étudier, est mise en rotation sur son axe. Cette rotation est alternativement arrêtée puis reprise de 5 en 5 secondes au moyen d'un doseur cyclique. Cristaux et liquide, plaqués sur les parois verticales du tube laboratoire, lors de la rotation, retombent au fond à chaque arrêt. La filtration se fait simplement en retournant la bombe à l'aide de manettes extérieures. L'ensemble est disposé dans un thermostat à air.



DISPOSITIF DE SOLUBILITE SOUS PRESSION
- Figure 8 -

b - Méthode de l'impureté radioactive

Une mesure de solubilité à température constante permet de déterminer, dans un système binaire ou ternaire, la composition de la solution saturée. L'addition d'une trace de produit radioactif, permet, en outre, de calculer la composition de la phase solide en équilibre.

Cette méthode a été mise au point au laboratoire (40). Nous l'avons utilisée pour les systèmes $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{F}-\text{TlF}-\text{H}_2\text{O}$ et elle nous a permis de tracer des branches de solidus de zone de cristaux mixtes ainsi que de mettre en évidence des espèces chimiques nouvelles.

De fait, c'est un cas particulier de la méthode de l'impureté bien connue et utilisée depuis longtemps. AUMERAS et RICCI (41), par exemple, l'appliquent à l'étude des équilibres liquide-solide dans un système ternaire. L'impureté est alors de l'alcool éthylique, mais les nécessités du dosage imposent des concentrations élevées de l'ordre de 1 % d'alcool et les équilibres peuvent être perturbés. Il est plus avantageux d'employer une impureté radioactive, utilisable à l'état de trace et ne modifiant pas, par conséquent, les équilibres. C'est ce qu'ont fait plus récemment SELVEIT et FLOOD (42).

Une petite quantité de produit radioactif est donc ajoutée à la solution initiale homogène appelée, d'une manière générale, "ensemble". Après cristallisation partielle, agitation à température constante et décantation, une partie de la solution saturée est prélevée et dosée ainsi qu'une partie du résidu cristallin imprégné d'eau-mère ("reste"). Une comparaison des activités radioactives spécifiques des couples solution saturée - ensemble ou solution saturée - reste permet de déterminer, avec une bonne précision, la composition de la phase solide en équilibre. L'utilisation du reste fournit, cependant, les résultats les plus précis.

Cas général

On part d'une certaine quantité M de mélange initial, de composition connue et contenant une trace de produit radioactif. On porte ce mélange au thermostat : un ou plusieurs solides cristallisent et on agite un temps suffisant pour que s'établisse l'équilibre liquide-

solide. Après décantation, le tube laboratoire contient une solution saturée S de masse S grammes, d'activité spécifique S* et des cristaux X, de masse X grammes, d'activité spécifique nulle si le choix de l'impureté est correct, c'est à dire si on évite tout entraînement. La composition pondérale des cristaux est exprimée par le pourcentage de chacun de ses constituants $x_1, x_2 \dots x_x$ %.

S et X sont liés par la relation : $M = X + S$. On prélève σ grammes de solution saturée S qu'on dilue μ fois avec de l'eau distillée (μ , rapport entre le poids du prélèvement avant dilution et le poids après dilution, est le taux de dilution en poids). La solution diluée a une activité σ^* et une densité d. Sa composition est exprimée par le pourcentage de chacun de ses constituants $s_1, s_2 \dots s_n$ %.

Lorsqu'on a prélevé la plus grande partie possible de solution saturée, il reste, au fond du tube, des cristaux plus ou moins imprégnés de solution saturée : c'est le reste R, de masse R grammes, d'activité spécifique R*. On prélève ρ grammes de reste qu'on dilue μ' fois. La solution diluée obtenue a une activité spécifique ρ^* et une densité d'. Sa composition est exprimée par $r_1, r_2 \dots r_n$ %. Entre la masse X des cristaux et la masse R du reste, on a la relation $R = m + X$ où m représente la masse de solution saturée imprégnant les cristaux.

Les mesures d'activité radioactive se font dans un compteur à liquide de volume v. L'activité étant proportionnelle à la masse, on peut écrire, pour les activités spécifiques de la solution et du reste :

$$S^* = k \frac{\sigma^* \mu}{v d} \quad R^* = k \frac{\rho^* \mu'}{v d'}$$

L'activité totale du reste sera :

$$RR^* = k \frac{R \rho^* \mu'}{v d'}$$

k est un coefficient introduit pour tenir compte de l'auto-absorption des solutions. Toutes les mesures étant faites dans le même compteur, k est le même dans toutes les formules.

La masse m de solution saturée imprégnant les cristaux sera :

$$m = \frac{RR^*}{S^*} = \frac{Rp^*\mu'}{vd'} \times \frac{v d}{\sigma^*\mu}$$

$$m = R \frac{\rho^*}{\sigma^*} \cdot \frac{\mu'}{\mu} \cdot \frac{d}{d'}$$

La comparaison des activités radioactives de la solution saturée et du reste permet donc de calculer la masse de solution saturée imprégnant le reste. On peut donc en déduire la composition des cristaux.

Cas particulier d'un binaire

La composition de S, R et X sera exprimée par un seul nombre s, r, x donnant le pourcentage de l'un des constituants.

Comme $R = m + X$, nous avons pour ce constituant : $Rr = m(s) + Xx$

On en déduit : $Xx = Rr - ms$

$$x = \frac{Rr - ms}{X} = \frac{Rr - ms}{R - m}$$

En remplaçant m par sa valeur, on obtient, pour x, composition du solide :

$$x = \frac{r\sigma^*\mu d' - \rho\mu'ds}{\sigma^*\mu d' - \rho^*\mu'd}$$

avec :

s	titre de la solution saturée
σ^*	activité de la solution diluée σ obtenue en diluant μ fois la solution saturée
d	densité de la solution σ
μ	taux de dilution en poids de la solution σ
r	titre du reste
ρ^*	activité de la solution diluée ρ obtenue en diluant μ' fois le reste
d'	densité de la solution ρ
μ'	taux de dilution en poids de la solution ρ

Cas d'un ternaire :

La composition de S, R, X sera exprimée par deux nombres : s_1, s_2 ; r_1, r_2 ; x_1, x_2 donnant le pourcentage de 2 des 3 constituants. Pour ces constituants, nous aurons :

$$Rr_1 = ms_1 + Xx_1$$

$$Rr_2 = ms_2 + Xx_2$$

$$R = m + X$$

Ces relations sont formellement identiques aux relations obtenues dans le cas d'un binaire. En remplaçant m par sa valeur, nous obtiendrons donc la même expression que nous avons précédemment entre X, r et s mais cette fois entre x_1, r_1 et s_1 d'une part et x_2, r_2 et s_2 d'autre part.

On aura donc avec les mêmes symboles :

$$x_1 = \frac{r_1 \sigma d' \mu - \rho * \mu' ds_1}{\sigma * \mu d' - \rho * \mu' d}$$

$$x_2 = \frac{r_2 \sigma d' \mu - \rho * \mu' ds_2}{\sigma * \mu d' - \rho * \mu' d}$$

Les activités intervenant dans les formules sont, bien entendu, corrigées du bruit de fond et du temps de résolution. Le calcul d'erreur, laborieux mais simple, montre que l'erreur essentielle est commise sur les comptages radioactifs.

Pour les mesures d'activité , l'appareillage utilisé est un ensemble PHILIPS dont la partie essentielle est un compteur GEIGER pour liquide (PW 18524) de type jupe, d'une capacité de 10 ml (figure 9).

Les traceurs employés sont le P*32, émetteur β^- et, également, le Cs*137. Ils sont utilisés sous forme de solution aqueuse. On ajoute un porteur de maintien qui est le même sel de l'isotope non radioactif de l'élément considéré.

Cette méthode qui nous a donné de bons résultats a cependant des limitations provenant essentiellement du choix de l'élément radioactif.



COMPTEUR GEIGER POUR LIQUIDE

Type Jupe

- Figure 9 -

Il faut tout d'abord considérer la période et l'énergie de rayonnement du traceur. Ainsi, le phosphore 32 a une période de 14,45 jours et une énergie de rayonnement β de 1,707 MeV, il semble être le traceur idéal : il n'est pas dangereux et ne nécessite pas un stockage trop long des solutions dopées. Inversement, du fait de sa courte période, l'élément doit être utilisé rapidement et son emploi nécessite des corrections dans les comptages. Le césium 137, lui, a une période de 30 ans et est émetteur β . Il pourra donc être conservé longtemps sans inconvénient. Mais les solutions marquées au Cs^{137} , elles aussi, devront être conservées, ce qui conduit à une accumulation de solutions très rapidement encombrantes. Nous nous

sommes également intéressés au strontium 89 ; il a une période de 50,4 jours, cependant, nous ne l'avons pas retenu du fait du danger que représente sa manipulation : le strontium se fixe dans l'organisme.

Il ne faut pas, non plus, que le traceur soit entraîné par le solide et il n'est pas toujours possible de trouver un traceur adapté au problème étudié.

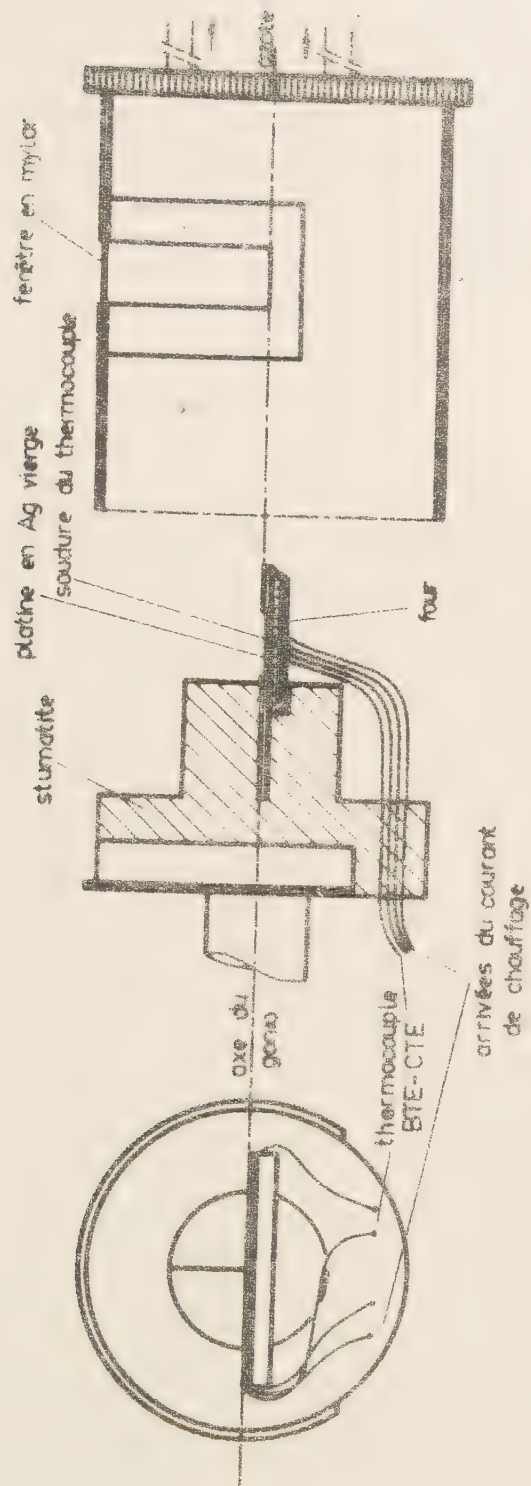
Les résultats sont obtenus avec une précision inférieure à celle que laisse prévoir le calcul d'erreur. Cela est dû à une légère adsorption du traceur par les parois du récipient et par le solide qui précipite. Généralement, les résultats sont obtenus à 1 % près.

c - Radiocristallographie

Une transformation allotropique du fluorure thalleux avait été observée à 82°C au cours de l'étude du système $\text{TlF}-\text{H}_2\text{O}$ (17), des mesures complémentaires de radiocristallographie ont été faites pour préciser les résultats obtenus par analyse thermique. Une première série de mesures a été effectuée à 25 et 100°C avec un dispositif mis au point au laboratoire (18).

La source est constituée par un ensemble de Rayons X PHILIPS PW 1010, équipé d'un goniomètre PW 1050/25, d'un compteur GEIGER-MULLER PW 1010 et d'une baie de comptage PW 1051.

Un petit four (figure 10), adapté sur le goniomètre permet d'effectuer des mesures à température élevée. La platine porte-échantillon est une plaquette d'argent vierge comportant un évidement parallélépipédique destiné à recevoir la poudre. Sous la platine, au centre de ce logement, est placée la soudure du thermocouple constitué de fils de 1/10° de diamètre en alliage CTE-BTE. L'isolement électrique est assuré par des lamelles de mica. L'élément chauffant est bobiné sur une plaquette de mica. Il est maintenu contre la platine par une lame d'argent. L'ensemble est fixé sur un support réfractaire en "stumatite" solidaire de l'axe du goniomètre. Un couvercle en acier inoxydable complète le tout. Il comporte une fenêtre obturée par une feuille de mylar adhésif. Les spectres sont établis avec la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre.



Four adapté sur le goniom
PHILIPS PW1050

D'autres mesures ont été effectuées en collaboration avec CAPELLA (19)(Laboratoire des Mécanismes de croissance cristalline, Marseille St-Jérôme). L'étude radiocristallographique a été réalisée sur des poudres dans un four adaptable sur goniomètre à compteur CGR et rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Le réglage de l'appareil a été vérifié par passage de la plaque étalon au silicium. Des spectres de diffraction de Rayons X ont ainsi été effectués à la température ambiante et à 100°C .

d - Calorimétrie

Des mesures d'enthalpie de fusion et de dissolution ont été entreprises sur TlF et NH_4F . Les calorimètres utilisés sont présentés dans le dernier chapitre.

C H A P I T R E I I

PRODUITS DE DEPART ET DOSAGES

A - PRODUITS UTILISES

. NH₄F

Le fluorure d'ammonium utilisé dans ce travail est le produit PROLABO RP garanti 98 % minimum. Très sensible à la vapeur d'eau, nous l'avons desséché à froid sur de l'anhydride phosphorique. Il est ensuite conservé en atmosphère sèche.

. TlF

Préparation

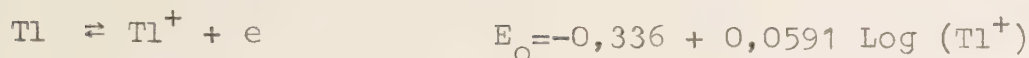
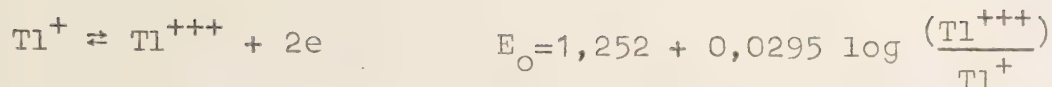
Le fluorure de thallium que l'on trouve dans le commerce n'est jamais très pur. Ainsi, le produit SCHUCHARDT en poudre n'est garanti qu'avec une teneur en thallium de 95 %.

En effet, bien que théoriquement attaquable dans les solutions d'acides (le potentiel normal du couple Tl^+/Tl est $-0,336$ v), la plupart des sels de thallium ne peuvent pas être préparés par action du métal sur l'acide correspondant : la réaction ne se produit généralement pas ou est extrêmement lente. Ainsi, pour le fluorure de thallium, on utilise soit la double décomposition entre le sulfate de thallium et la baryte (20), soit l'hydrolyse de l'éthylate (21), réactions qui fournissent l'hydroxyde de thallium. Cet hydroxyde est ensuite carbonaté dans un courant de CO_2 (22) et le carbonate traité par l'acide fluorhydrique (23).

Cette longue suite d'opérations extrêmement laborieuses ne manque pas de faciliter l'introduction d'impuretés à chaque étape de la préparation et ces impuretés sont difficiles à séparer.

Un mode de préparation des sels thalleux en général et de TlF en particulier a été mis au point au laboratoire (24).

L'examen des courbes potentiel électrochimique/pH (25) relatives aux systèmes :



permet de tirer les conclusions suivantes : le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est susceptible d'oxyder les ions Tl^+ en Tl^{+++} . Le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ peut réduire les ions Tl^{+++} en Tl^+ . En réalité, la première réaction ne se manifeste pas dans les conditions où l'on opère, probablement pour des raisons cinétiques, tandis que l'eau oxygénée, en milieu acide, réduit les ions thalliques en ions thalleux. Effectivement, en présence d'eau oxygénée, les solutions d'acides, même faibles, ou à anhydrides volatils, comme CO_2 , attaquent le thallium métal pour donner des sels thalleux. Et on s'aperçoit que cette action est rapide.

Dans le cas du fluorure de thallium, une précaution à prendre est l'absence de tout récipient en verre. L'attaque s'effectue dans un bécher en téflon. Le thallium métallique, de pureté garantie supérieure à 99,999 % se présente sous forme de barreaux de 8 mm de diamètre environ. Coupé en morceaux, il est déposé dans un bécher et recouvert d'eau soigneusement distillée. Il suffit d'ajouter progressivement de l'acide fluorhydrique (acide fluorhydrique RP à 40 % pour analyses, d = 1,13, PROLABO) ainsi que de petites quantités d'eau oxygénée (eau oxygénée à 110 volumes "Electro" pour analyses, PROLABO).

La réaction est très exothermique et le métal rapidement attaqué. Il faut avoir un excès d'acide aussi faible que possible.

La solution est ensuite évaporée vers 100°C environ dans une capsule d'argent, sous courant d'azote, pour garder au produit toute sa pureté. Pour certaines expériences, en calorimétrie par exemple, nous avons fait subir au produit une deuxième cristallisation.

Pureté du produit

La teneur en thallium de TlF a été contrôlée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Le principe fondamental de la méthode est l'absorption de radiations de longueur d'onde bien définie par l'élément à doser. Celui-ci est dissocié de son composé chimique puis porté à l'état inexcité et non ionisé, dit "fondamental". Il est alors capable d'absorber des radiations de longueur d'onde bien définie, celles-la même qui seraient émises si l'élément était excité.

Le schéma de l'appareil est le suivant :

- une source d'émission de radiations constituée par une lampe remplie de néon ou d'argon à basse pression et dont la cathode creuse est faite de l'élément que l'on veut analyser.
- un brûleur qui permet la dissociation de l'élément par combustion de l'échantillon dans une flamme.
- un monochromateur permettant d'isoler une raie d'absorption.
- un photodétecteur.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre PERKIN-ELMER modèle 303. Une courbe d'étalonnage a été effectuée en utilisant du nitrate de thallium. Les résultats sont obtenus à mieux que 0,05 % près.

Une limitation de la technique réside dans le fait qu'il faut utiliser des concentrations très faibles en sel, de l'ordre de 20 µg/ml.

Nous avons également dosé l'ion F^- avec une solution titrante de $Th(NO_3)_4$ mais la méthode est délicate et ne donne des résultats précis que pour de très petites quantités de fluorure (26).

B - DOSAGES

Les solutions que nous avons à analyser contiennent soit du fluorure d'ammonium, soit du fluorure de thallium, ou bien également, dans le cas du système ternaire, un mélange des deux sels.

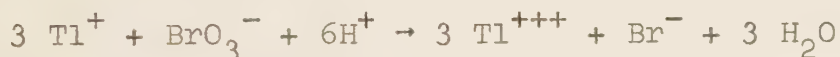
La composition en fluorure d'ammonium a été cherchée par dosage de l'ion NH_4^+ . La méthode dite "formol titration" repose sur la réaction :



Elle devient complète vers la droite dans les conditions de travail. L'acide libéré peut être titré avec la soude (0,5 N). On détermine le point d'équivalence par potentiométrie à l'aide d'une électrode d'antimoine (27).

Pour les solutions contenant du fluorure de thallium, nous avons dosé l'ion Tl^+ . C'est un dosage potentiométrique utilisant comme électrode indicatrice une lame de platine poli et comme électrode de référence, l'électrode au calomel.

Le dosage s'effectue avec une solution de bromate en milieu chlorhydrique 6N. Le chlorure de thallium I précipité disparaît au cours du titrage (28).



Ces deux dosages sont très rapides et donnent des résultats à mieux que 0,1 % près en poids.

C H A P I T R E I I I

P R E S E N T A T I O N D E S D O M A I N E S D E S E Q U I L I B R E S

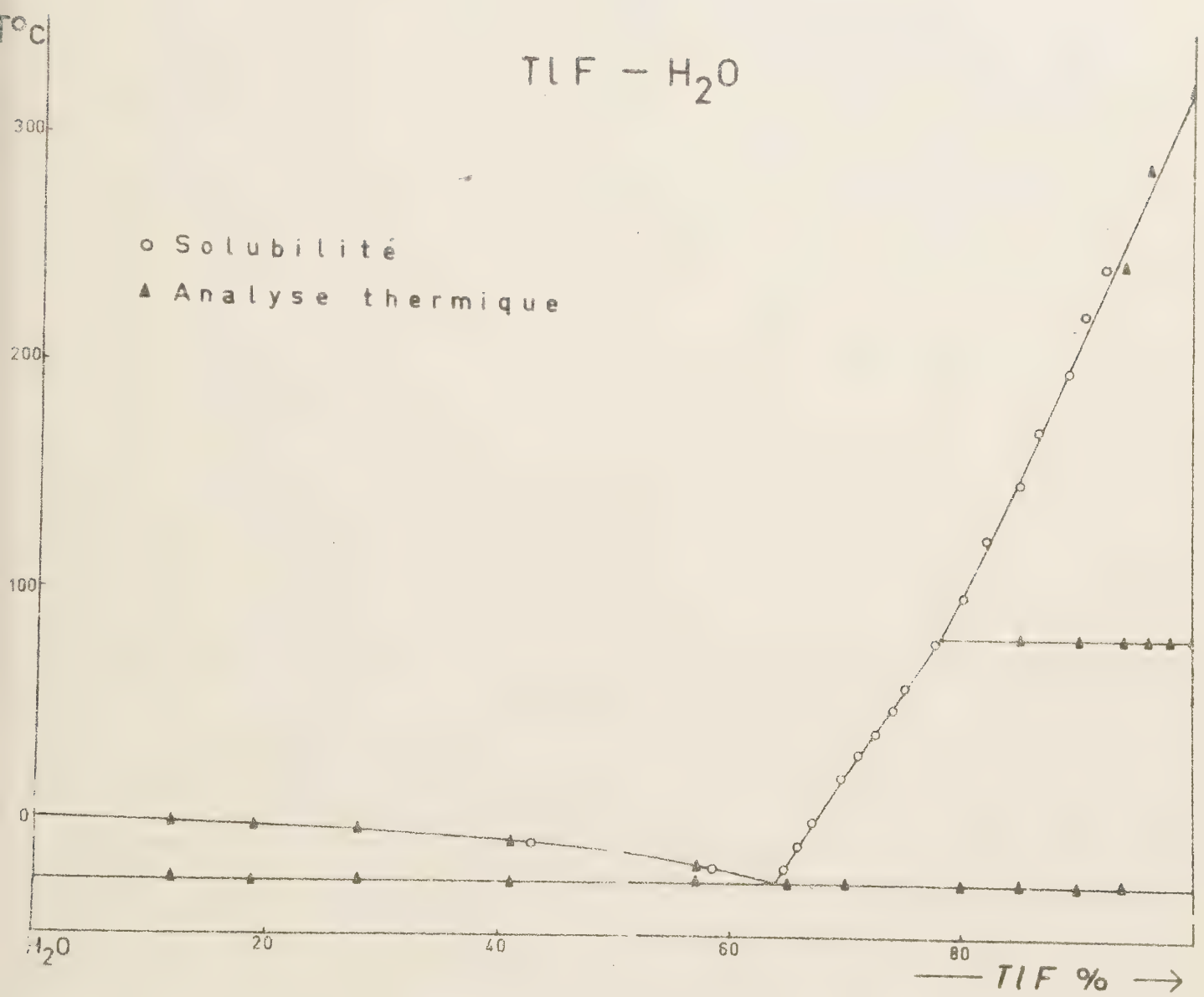
Trois systèmes binaires ont été étudiés. Ce sont : $\text{TlF-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{F-TlF}$ et $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$. Le système ternaire $\text{NH}_4\text{F-TlF-H}_2\text{O}$ nous a permis de confirmer les phases mises en évidence dans le système binaire $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ et également de rassembler les résultats acquis sur les trois systèmes binaires.

Les concentrations des constituants dans les différents diagrammes sont exprimées en pourcentages pondéraux.

A - SYSTEME BINAIRE $\text{TlF-H}_2\text{O}$

Le système binaire fluorure de thallium-eau n'avait, jusqu'à présent, fait l'objet d'aucune étude systématique. H.L. WELLS et H.W.F. FOOTE, en 1897 (29) préparent du fluorure de thallium et croient déceler un hydrate TlF , H_2O ou TlF , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Plus tard, en 1935, des mesures de radiocristallographie ont été effectuées par J.A.A. KETELAAR (30) sur TlF . La même année, HAYEK (31) donne une valeur de la solubilité dans l'eau à 20°C mais, comme nous le verrons, beaucoup trop forte (78,9 g de TlF pour 100 g de solution au lieu de 69,6 %). Il établit également quelques constantes physiques telles que le point de fusion de TlF , 327°C . Il faut attendre 1965 pour avoir des données plus importantes sur les propriétés thermodynamiques du fluorure de thallium. Mais cet aspect sera examiné plus en détail dans le chapitre suivant.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire $\text{TlF-H}_2\text{O}$ est représenté figure 11. La masse moléculaire élevée du TlF explique la branche de glace très importante, compte tenu de l'expression des concentrations en pourcentages pondéraux. L'eutectique correspond à une composition en TlF de 64,0 % pour une température de $-26,4^\circ\text{C}$. La température de fusion de TlF est de 327°C , en accord avec les mesures de HAYEK (31). Notons également une transformation allotropique du fluorure de thallium à 82°C .



- Figure 11 -

TABLEAU I

SYSTEME TlF-H₂O

SOLUBILITES

Température °C	% pondéral TlF	Phase
-10	42,8	glace
-10	65,8	TlF I
-20	58,4	glace
-20	64,6	TlF I
0	67,0	"
20	69,6	"
30	71,0	"
40	72,5	"
50	74,0	"
60	75,0	"
80	77,5	"
100	80,0	TlF II
125	82,0	"
150	85,0	"
173	86,6	"
200	89,0	"
225	90,4	"
246	92,2	"

TABLEAU II

SYSTEME TlF-H₂O

ANALYSE THERMIQUE

% pondéral TlF	Eutectique	Fusion °C	Transformation °C
12	-26,4	- 1,5	
18,8	-26,4	- 3	
28,0	-26,0	- 5	
41,0	-26,5	-10	
57,0	-26,4	-10	
65,0	-26,5		82
85,0	-26,5		82
90,0	-26,5		82
94,0	-26,5	245	82
96,0		290	82
98,0		320	82
TlF anhydre		327	82

Les valeurs de la solubilité sont rassemblées dans le tableau I. Les résultats obtenus par analyse thermique sont reportés dans le tableau II.

La transformation allotropique

La transformation allotropique du fluorure de thallium à 82°C, mise en évidence par analyse thermique, a été confirmée par radiocristallographie et dilatométrie.

La structure de la forme stable de TlF à température ordinaire, décrite par KETELAAR (30) correspond à une distorsion orthorhombique de la structure de NaCl. La maille élémentaire qui contient quatre molécules a pour paramètres :

$$a = 5,19 \text{ \AA} \quad b = 5,50 \text{ \AA} \quad c = 6,09 \text{ \AA}$$

et a pour groupe spatial F m m m.

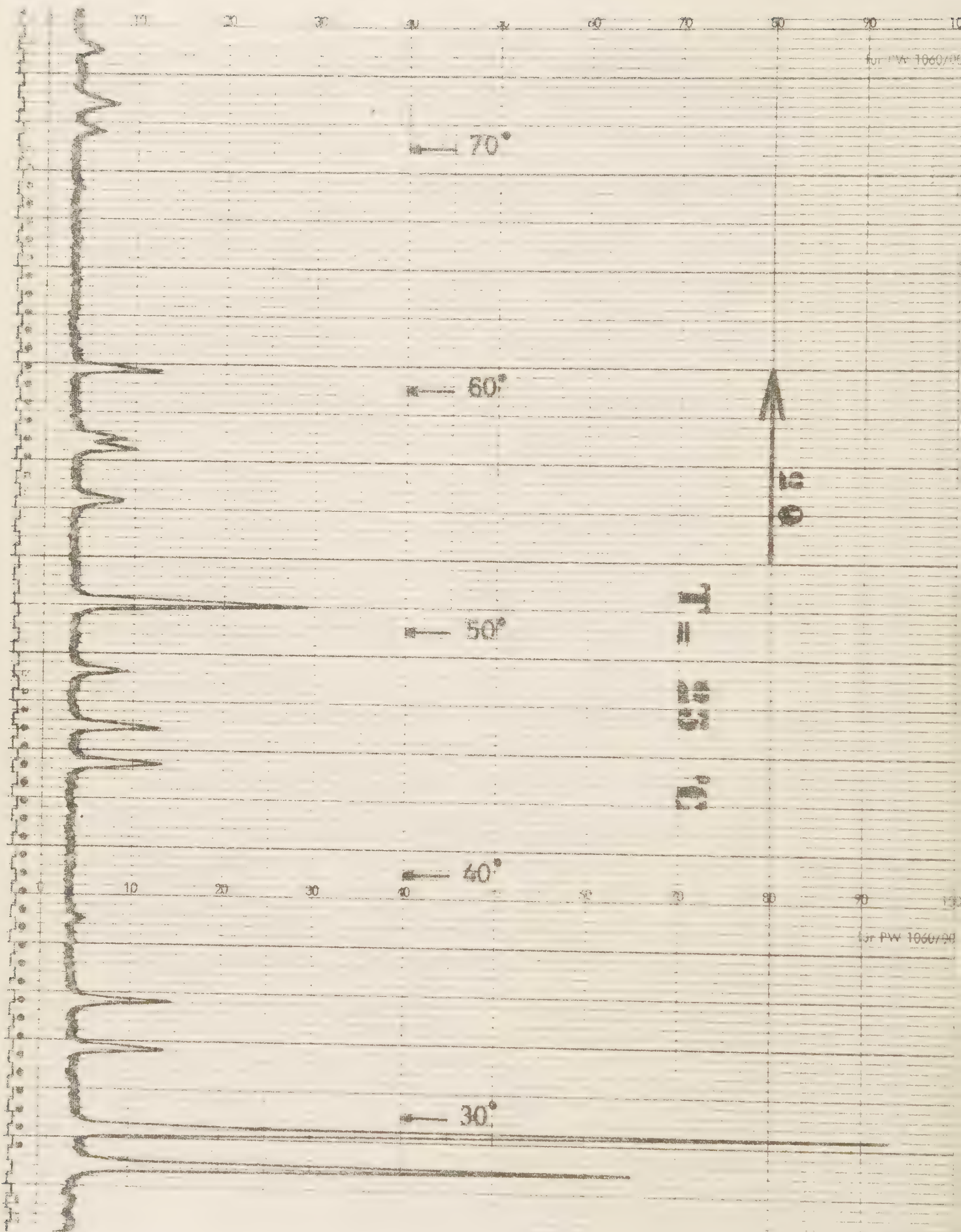
Au-dessus de 82°C, l'étude radiocristallographique sur des poudres a été entreprise en collaboration avec le Laboratoire des Mécanismes de la Croissance cristalline de Marseille St-Jérôme (19).

En comparant le diagramme obtenu à 100°C à celui réalisé à température ordinaire (figures 12 et 13), on constate que les raies indexées (h k l) et (k h l) sont maintenant confondues alors que les autres raies subissent un léger déplacement.

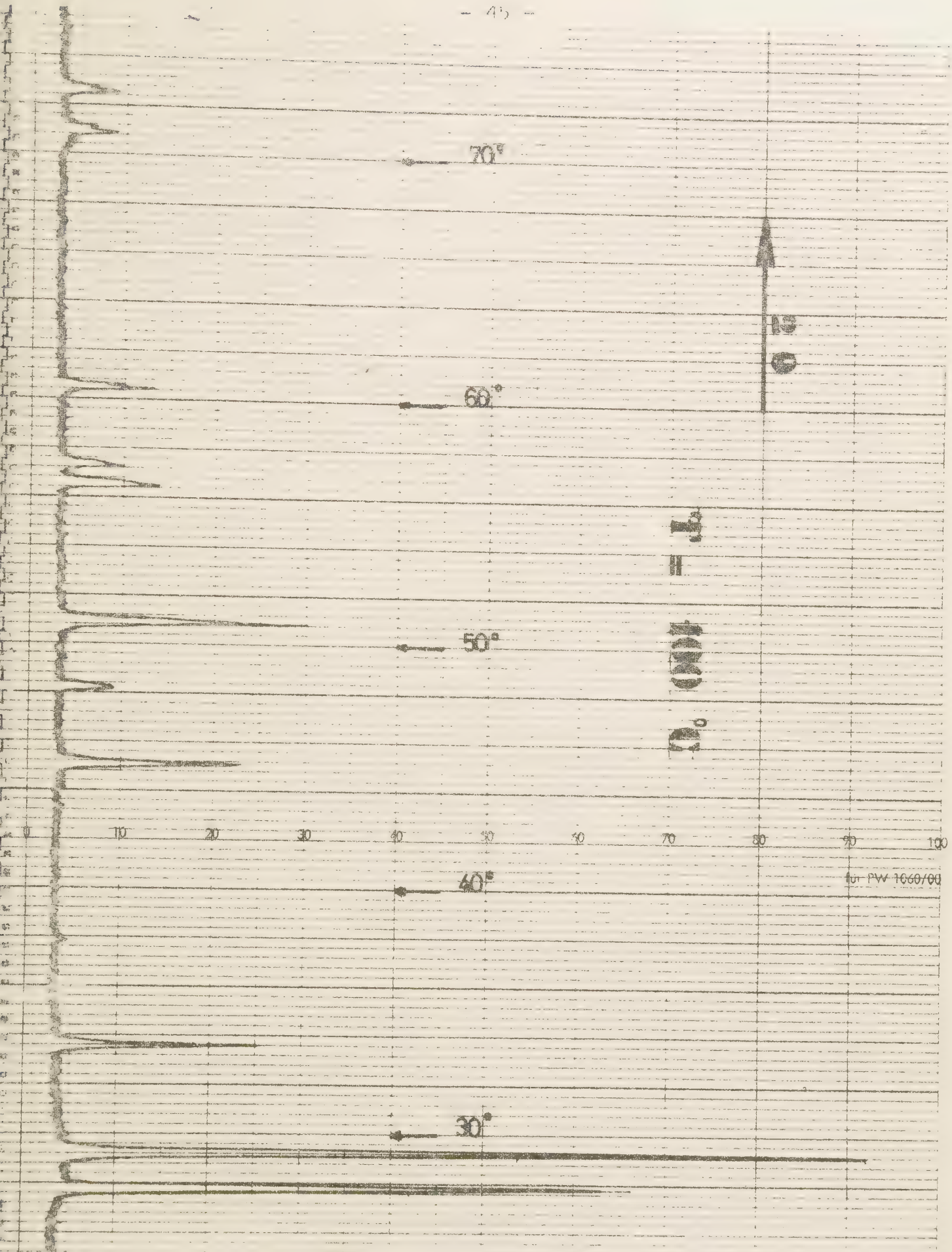
A cette température, le fluorure thalleux est donc vraisemblablement de symétrie quadratique. Une maille plus simple que celle correspondant aux directions paramétriques de la forme basse température est obtenue en prenant les demi-diagonales de la maille plane carrée (0 0 1). Dans ce repère, les paramètres sont les suivants :

$$a = 3,804 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ i = 6,120 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

A la même époque, PISTORIUS et CLARK (32), par des mesures d'analyse thermique différentielle jusqu'à 40 kilobars décèlent également cette transformation et arrivent à la même conclusion. Ils



- Figure 1 -



Observent également une troisième forme allotropique TlF III qui apparaît à 22°C et 12,6 kilobars.

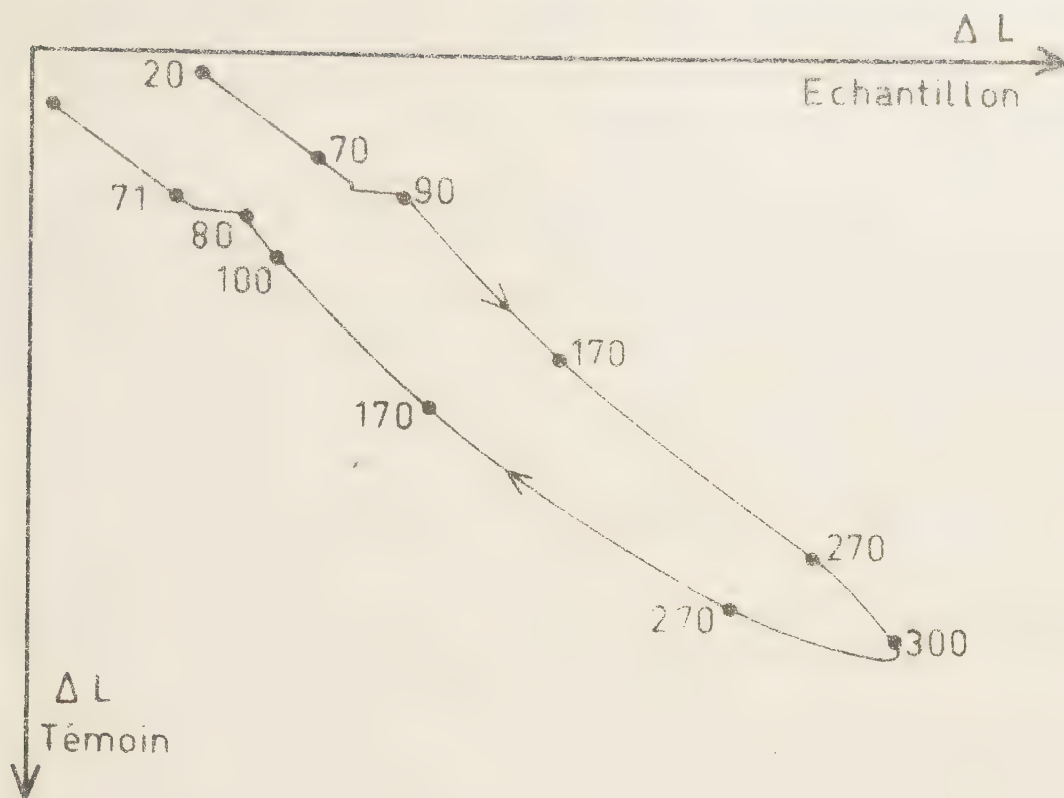
Enfin, RUOFF et WEIDLEIN (33) reprennent l'étude de la structure de la forme basse température par infra-rouge et diffusion Raman, tandis que BARLOW et MEREDITH (34), tout en apportant quelques compléments sur la structure de TlF à température ambiante, découvrent également la transformation à 82°C et décrivent la forme haute température.

Mais il faut noter que tous ces travaux restent en désaccord du moins en ce qui concerne la nature exacte de la distorsion orthorhombique de la structure type NaCl et chaque auteur propose un groupe spatial différent : $F m m m$, $F m m 2$, $P m a 2$, $P c a 2_1$.

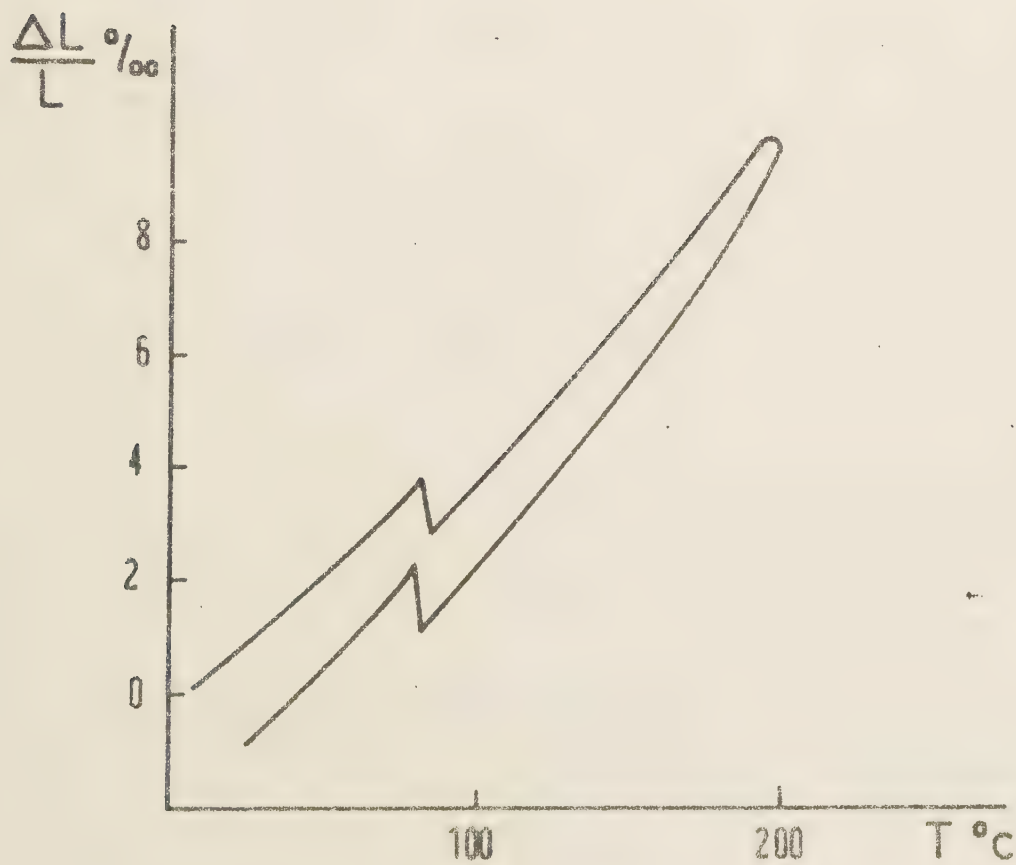
L'étude par dilatométrie de la transformation allotropique a été réalisée sur des échantillons ayant subi des traitements différents.

Une première série de mesures a porté sur un barreau préalablement fondu avec l'appareil décrit au chapitre précédent. La figure 14 est un exemple de courbe obtenue en comparant la dilatation du barreau de TlF et d'un témoin de dilatation régulière dans l'intervalle de température considéré. Sur l'axe des abscisses, on porte la dilatation de l'échantillon et sur l'axe des ordonnées, la dilatation du témoin. Vers 80°C, on observe une brusque variation de volume, correspondant au changement de phase et cela tant à l'échauffement qu'au refroidissement. La variation de volume correspond ici à une dilatation lorsqu'on passe de la phase I (forme basse température) à la phase II (forme haute température).

Une seconde série de mesures a été réalisée, sur notre demande, par MURAT (11) également sur un dilatomètre ADAMEL, modèle 50. L'étude a été effectuée sur une poudre consolidée, obtenue par compactage de l'échantillon pulvérulent sous 1540 bars. La figure 15 est un exemple de courbe obtenue. On constate également la transformation vers 80°C mais, cette fois, le passage de la phase I à la phase II se fait avec diminution de volume.



- Figure 14 -



- Figure 15 -

Ainsi, dans les deux cas, les courbes obtenues confirment bien l'existence de la transformation allotropique mais présentent apparemment une contradiction.

Les résultats bibliographiques semblent également être en désaccord. Ainsi, WESTRUM, dans une étude calorimétrique de la transformation (35) rassemble les différents résultats obtenus par radiocristallographie et calcule le volume molaire correspondant à chaque groupe spatial.

RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES OBTENUS SUR TlF

Groupe d'espace	a	b	c	$\bar{V}^a$	Références
Phase I - Orthorhombique					
$D_{2h}^{23} - Fmmm$	5,180	5,495	6,080	26,06	(30)
$C_{2v}^{18} - Fmm2$					(33)
$C_{2v}^4 - Fma^2$	5,175	5,488	6,092	26,05	(36)
$C_{2v}^5 - Fca^2_1$	5,190	5,506	6,092	26,21	(34)
Groupe d'espace	a	c	T°C	$\bar{V}^a$	Références
Phase II - Quadratique					
$D_{4h}^{17} - 14/mmm$	3,771	6,115	135	26,18	(32)
.....	3,783	6,092	145	26,25	(34)
.....	3,804	6,120	100	26,67	(19)

On constate que, quelque soit le groupe d'espace envisagé, la transition I $\rightarrow$ II se fait avec augmentation de volume.

Par contre, PISTORIUS et CLARK (32), par des mesures d'analyse thermique, observent une diminution de volume spécifique pour la transformation.

Une conclusion pourrait être que la dilatation du fluorure thalleux n'est pas isotrope et qu'il existe une orientation préférentielle lors de la cristallisation du sel fondu.

Cependant, une étude plus approfondie semble nécessaire. En particulier, comme le suggère WESTRUM (35), il faudrait aborder l'étude du fluorure de thallium à très basse température (température de l'azote liquide par exemple) par radiocristallographie et spectroscopie infra-rouge pour enlever le doute qui subsiste à propos du groupe d'espace de la phase basse température.

B - SYSTEME BINAIRE NH_4F -TlF

L'étude du diagramme des équilibres liquide-solide du système NH_4F -TlF a été entreprise au laboratoire en collaboration avec RIVIERE (6).

Le fluorure d'ammonium se sublime sans fondre lorsqu'on le chauffe sous la pression atmosphérique et le phénomène s'accompagne d'une dissociation :



Le fluorure d'hydrogène se recombine partiellement à NH_4F pour donner le fluorhydrate NH_4F , HF (5). Ainsi, le système NH_4F -TlF ne peut être étudié que dans des conditions rendant la dissociation négligeable, c'est à dire sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Les mesures ont été effectuées par analyse directe à l'échauffement, sous pression constante, la phase vapeur étant pratiquement éliminée.

1°) - Le fluorure d'ammonium

La fusion de NH_4F a été étudiée dans une gamme de pressions allant de 0 à 2500 bars, à l'aide du dispositif d'analyse thermique

sans volume mort décrit au chapitre précédent. La température ne dépasse pas 250°C. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.

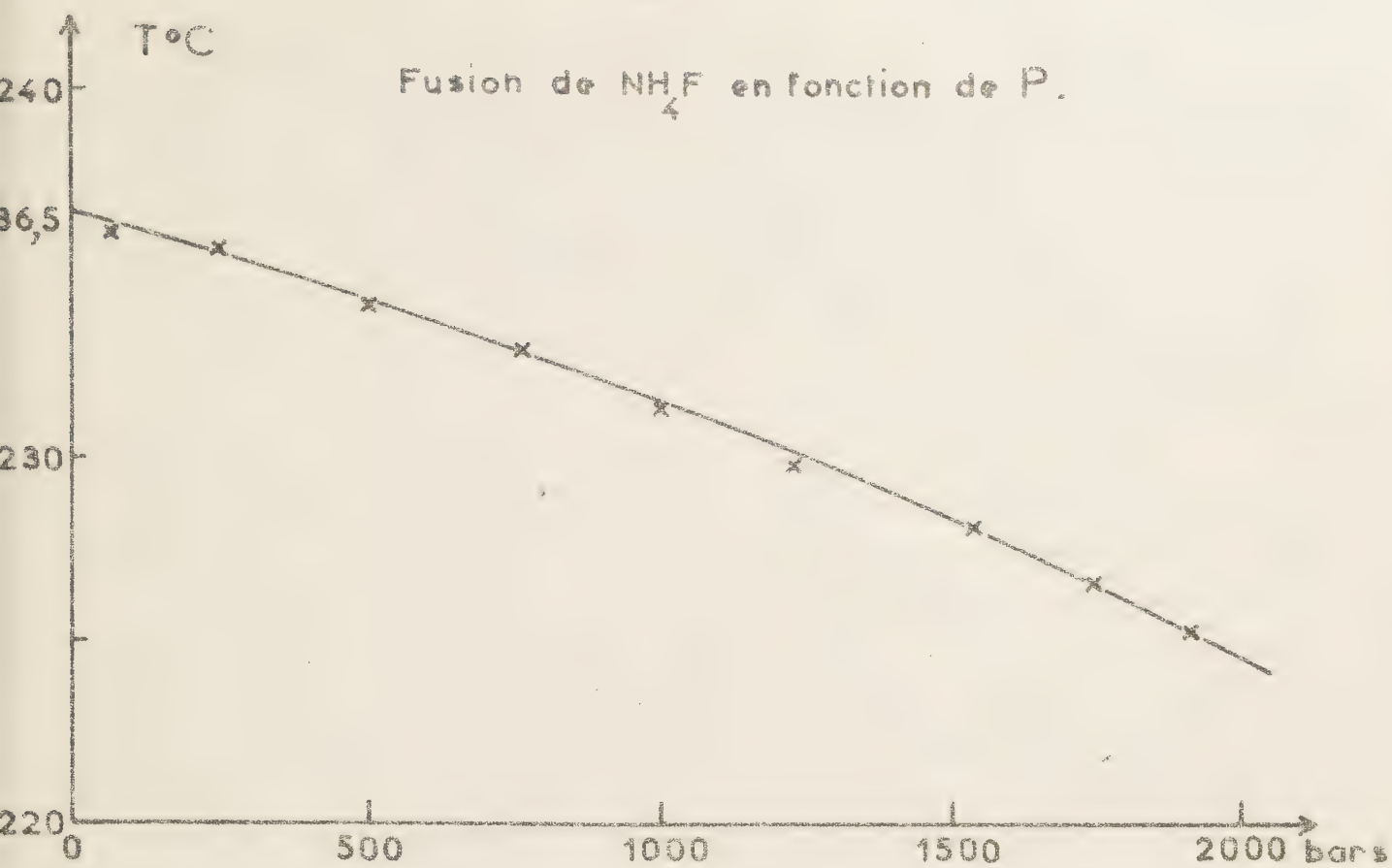
TABLEAU III

SYSTEME $\text{NH}_4\text{F-TlF}$: FUSION DE NH_4F

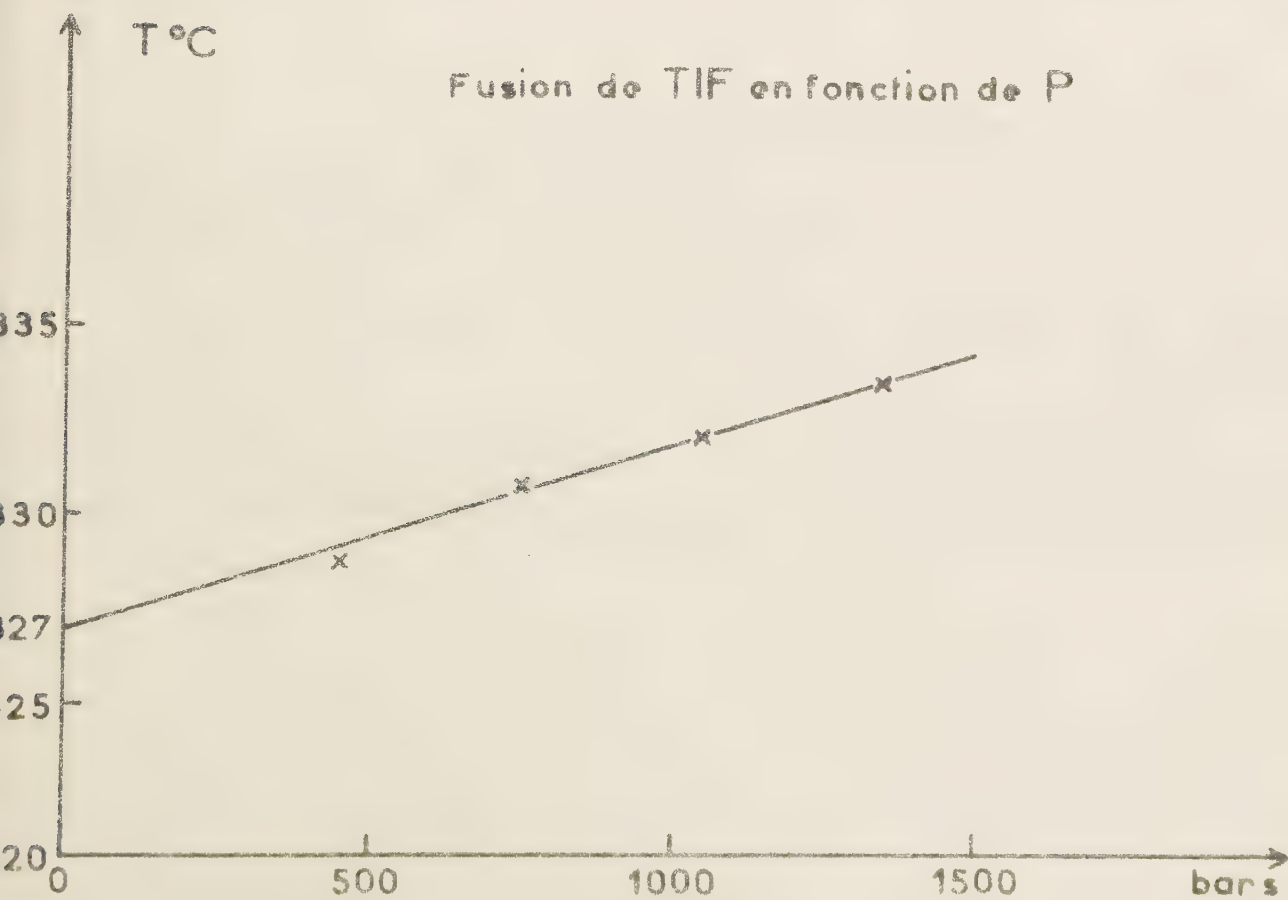
Pression bars	Température °C	Pression bars	Température °C
65	235,7	1586	228,5
130	235,5	1620	228
234	235,2	1620	227,7
260	234,7	1716	227
390	234,7	1820	226,7
494	234	1950	225,5
650	233,2	1950	225
728	232,5		
936	231,7		
1040	231,5		
1196	230,2		
1274	229,7		
1326	229		
1560	228		

La température de fusion décroît lorsque la pression augmente : il y a diminution du volume spécifique à la fusion. Par extrapolation, nous trouvons la température de fusion à la pression atmosphérique : $T_F = 236,5^\circ\text{C}$ (figure 16).

KURIAKOSE et WHALLEY (37) ont effectué une étude analogue dans un domaine de pression beaucoup plus étendu. Leur technique diffère de la notre en ce sens qu'ils ont déterminé la courbe de fusion et les courbes d'équilibre des différentes formes allotropiques à température constante en faisant croître puis décroître la pression. La pression à laquelle la fusion se produit est déterminée par la variation de volume spécifique qui est mesurée.



- Figure 16 -



- Figure 17 -

L'étude de l'influence de la pression sur NH_4F avait débuté en 1940 avec BRIDGMAN (38). En 1961, STEVENSON (39) note une transition à la température ordinaire et 3.800 bars. Elle a été poursuivie un peu plus tard par SWENSON et TEDESCHI (40). Plus récemment, PISTORIUS (41) travaille jusqu'à 40 kilobars, tandis que WHALLEY et ses collaborateurs (42)(43) étudient systématiquement la structure des différentes formes allotropiques de NH_4F qui se manifestent sous pression.

Inversement, la transformation du 2ème ordre qui se manifeste à basse température pour la plupart des sels d'ammonium, ne semble pas intervenir dans le cas du fluorure. Pour notre part, nous ne l'avons jamais observée et les auteurs (44)(45)(46) sont en désaccord sur ce point. WESTRUM (47), par une étude de la chaleur spécifique de NH_4F à basse température, n'arrive pas à mettre en évidence cette transformation et conclut, en travaillant sur un produit rigoureusement sec, que celle-ci ne se manifeste pas. En effet, il est à noter, comme nous le verrons sur le système $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$, que vers -27°C , il apparaît un hydrate de formule $4\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (soit environ 90 % en poids de NH_4F) et les anomalies observées sur les propriétés diélectriques ou thermodynamiques pourraient être imputées à la présence de cet hydrate.

2°) - Le fluorure de thallium

Les mesures ont été conduites de la même façon que pour NH_4F . Les résultats sont reproduits dans le tableau IV et exprimés graphiquement figure 17. La température de fusion croît avec la pression. Sous la pression atmosphérique, le fluorure de thallium fond à $327,0^\circ\text{C}$.

Rappelons que le fluorure de thallium présente une transformation allotropique à 82°C sous la pression atmosphérique et une transformation à 22°C sous 12,6 kilobars (32).

TABLEAU IV

SYSTEME NH_4F - TlF : FUSION $\text{TlF} = f(P)$

Pression bars	Température °C
0	327
450	330
750	333
1050	335
1350	336

3°) - Le système binaire NH_4F - TlF

Le diagramme des équilibres liquide-solide a été établi en totalité sous quatre pressions différentes : 1350, 1050, 750 et 450 bars.

Les résultats obtenus à 1350 bars sont représentés dans le tableau V et la figure 18. Aucun composé ne se manifeste. L'eutectique a pour coordonnées 213,5°C et 54,5 g % de TlF . La fusion de TlF se produit à 333,5°C et celle de NH_4F à 229,5°C.

Le tableau VI donne les valeurs obtenues aux pressions 1050, 750 et 450 bars ainsi que les valeurs extrapolées à la pression atmosphérique. La composition de l'eutectique varie de 5 % environ lorsque la pression passe de 1 à 1350 bars.

L'allure générale des liquidus est la même pour toutes les pressions (figure 19). Mais, par projection de tous les diagrammes sur un même plan (figure 20), un point singulier de coordonnées 67,5 % en TlF et 245°C apparaît pour lequel la pression n'a aucune influence sur la température de fusion ni sur la composition de la solution saturée.

TABLEAU V

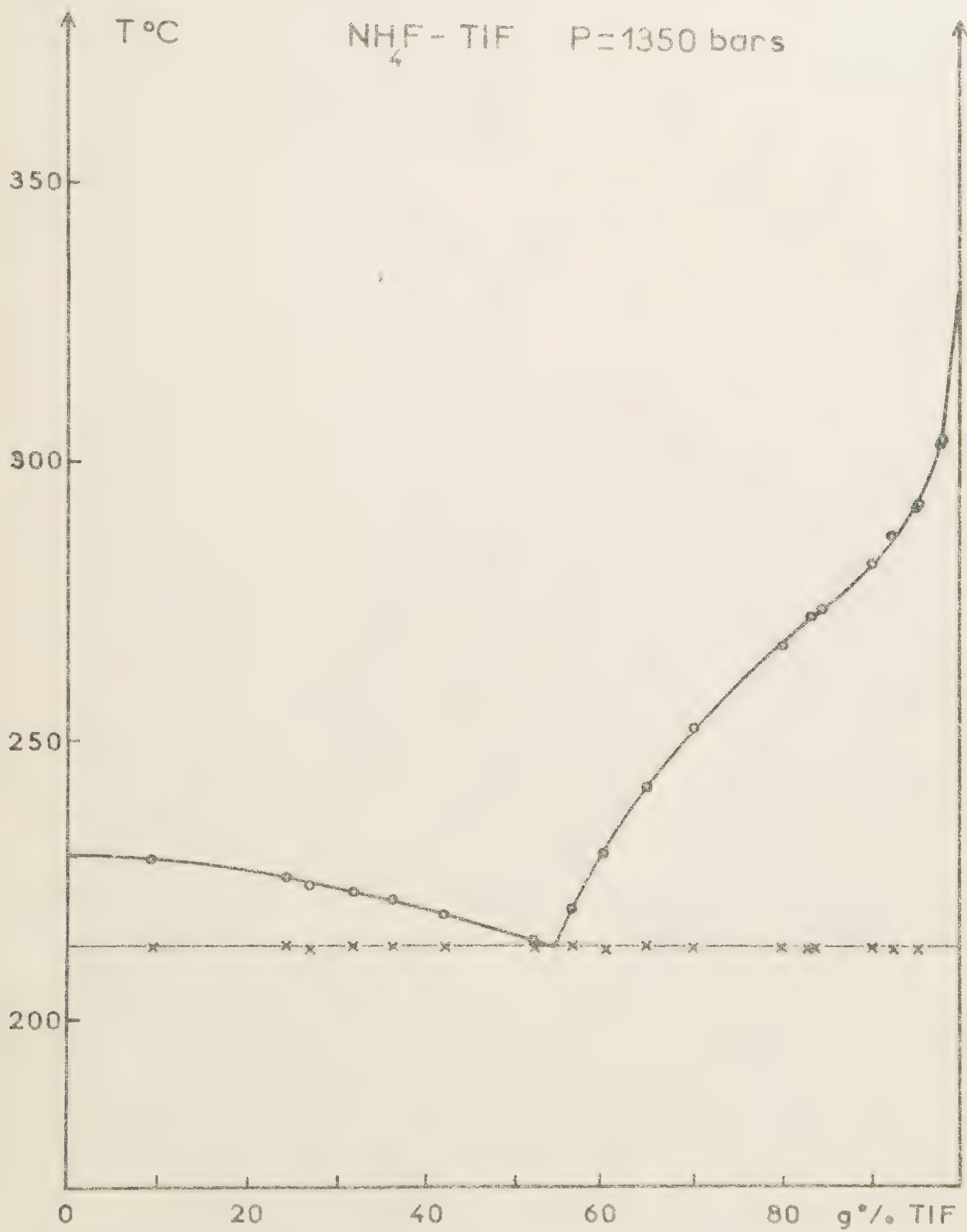
SYSTEME NH₄F-TlF : ANALYSE THERMIQUE SOUS 1350 BARS

% TlF	Eutectique °C	Fin de fusion °C	% TlF	Eutectique °C	Fin de fusion °C
32,16	219	224	100		334,5
26,93	211,5	222,7	88,16	210,1	279,2
84,52	211,5	266	95	212,7	291,7
83,20	210,8	273	97,49	212	303,2
52,0	217,5	286,2	89,72	210,2	284,5
60,16	213,2	225,7	92	210,5	289
42,58	213,5	219,2	80,05	211,5	267,2
20,42	212,0	225,5	70,06	213,5	252,7
36,66	212,7	220,5	54,64	213,5	220
10,06	214	228,5	65,50	213,5	241,7
50,18	213,5		95,16	212	288,2
0		226,2	97,78	212,7	303,5

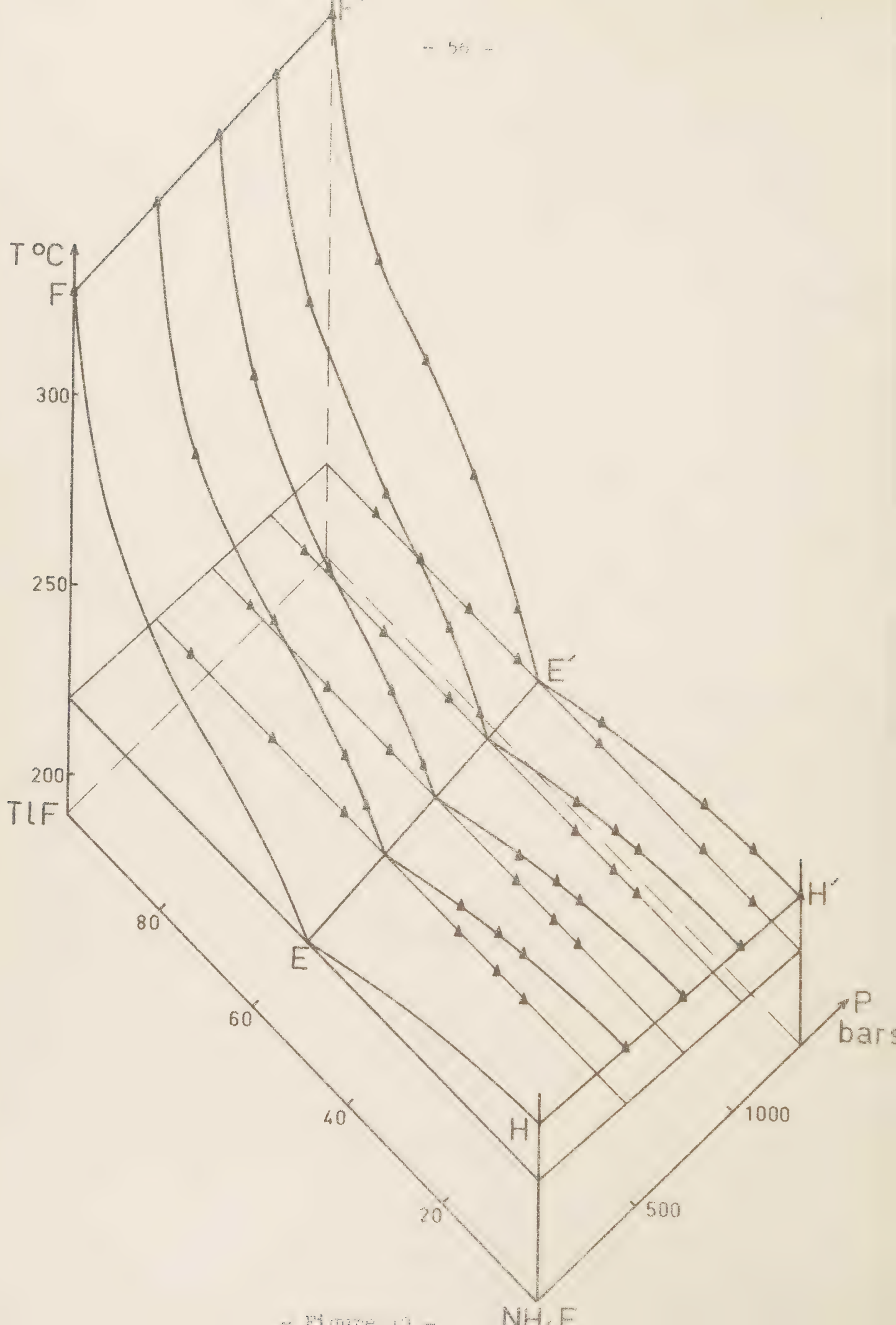
TABLEAU VI

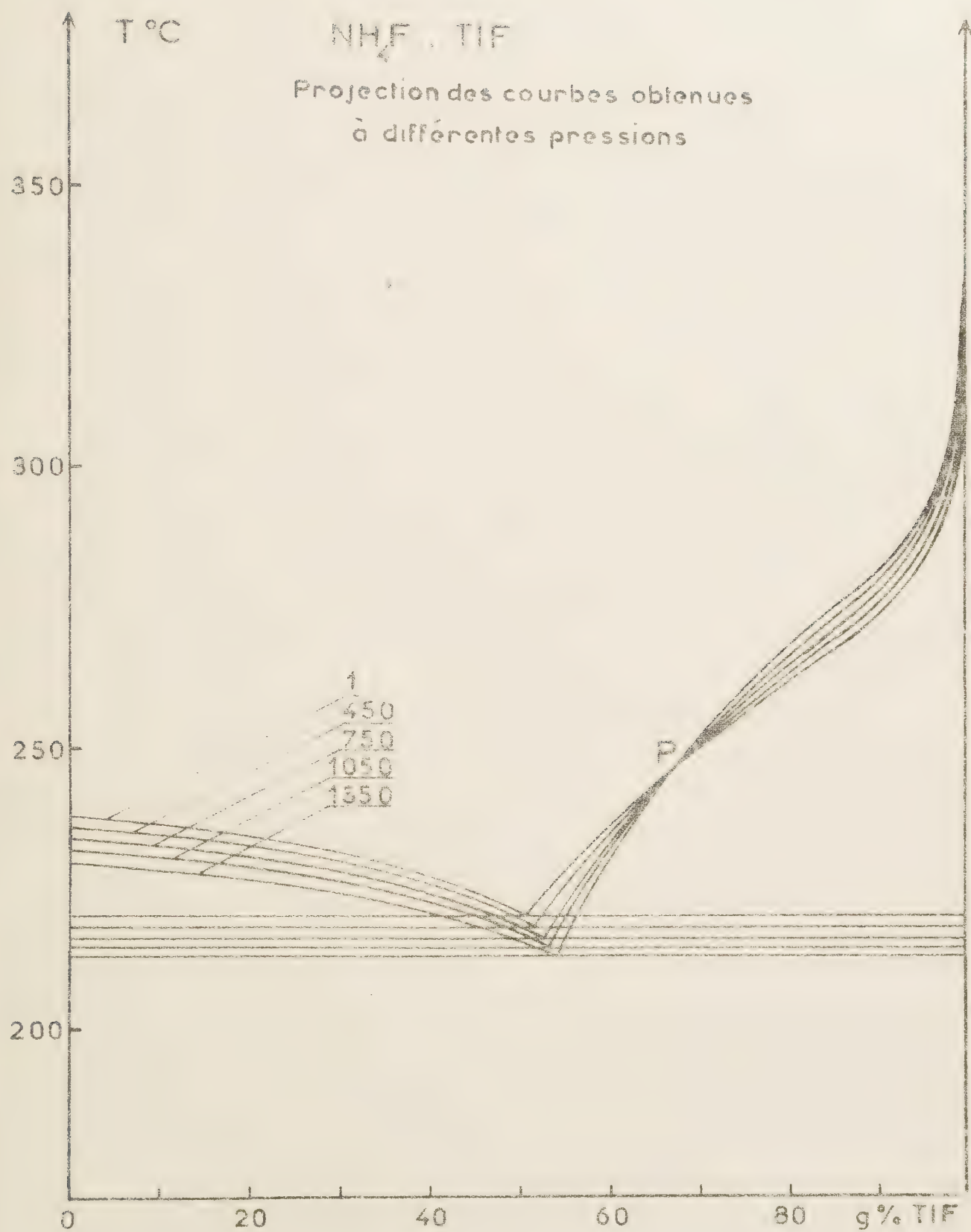
SYSTEME NH₄F-TlF : ANALYSE THERMIQUE SOUS DIFFERENTES PRESSIONS

% TlF	P=1050 b T°C	P=750 b T°C	P=450 b T°C	Valeurs extrapolées à la pression atm. T°C
15,72	229	230	232	234
22,75	227	228	230	232
26,20	224	225,5	227	228
35,06	223	224,5	225,5	227,5
45,0	220	211	211	223
55,6	217	219	220	223
62,5	238	239	239,5	240,5
75	260	259	259	258
87,2	276	274	273	272
92,5	287	285	285	281



- Figure 18 -





C - SYSTEME BINAIRE $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$

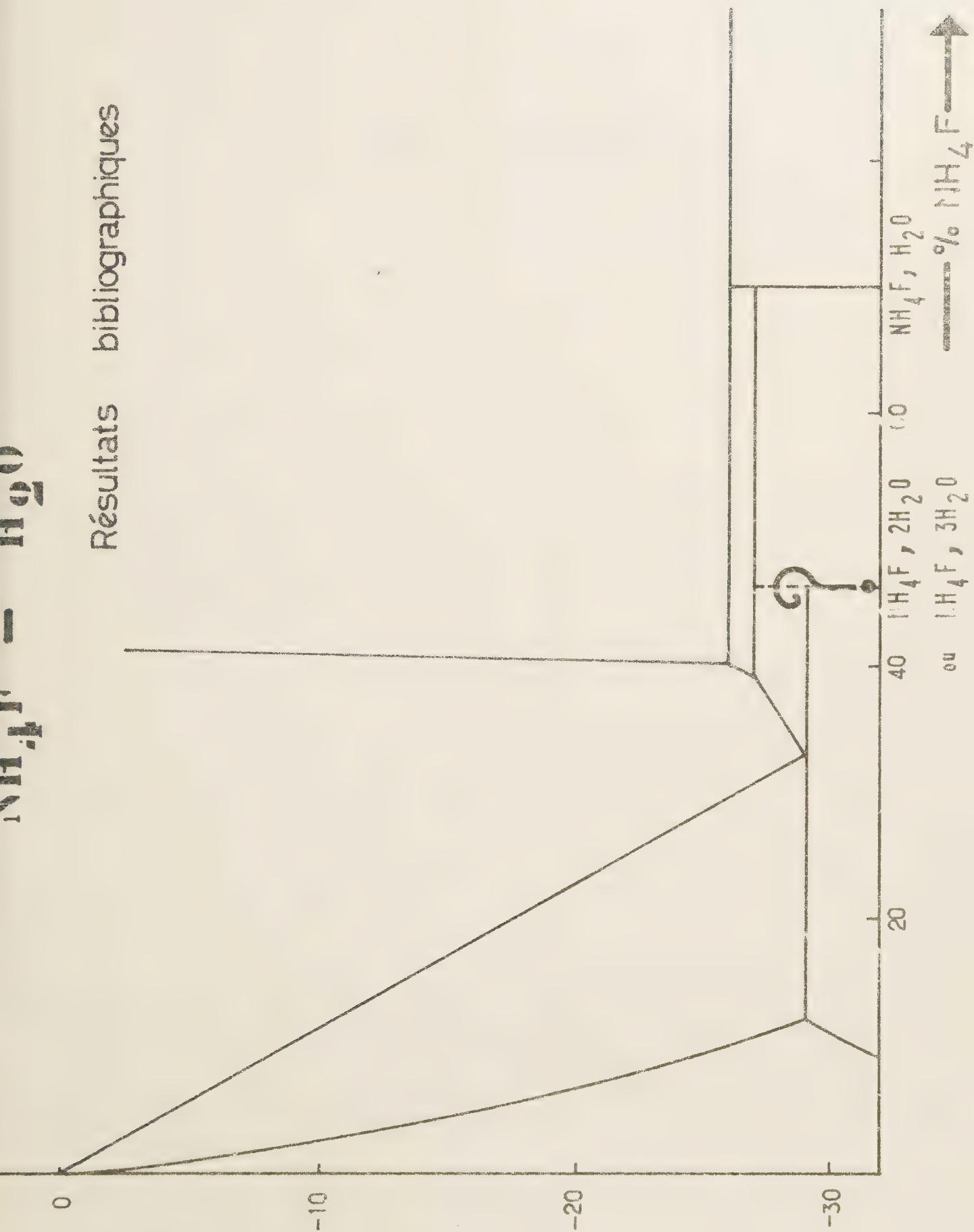
Le système binaire eau-fluorure d'ammonium a déjà retenu l'attention de plusieurs auteurs. Les premiers, YATLOV et POLIAKOVA (48), en 1945, étudient la région diluée du système et notent l'existence d'un hydrate $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ présentant une fusion non congruente à $-16,8^\circ\text{C}$ et donnant avec la glace une eutexie à $-26,5^\circ\text{C}$. BRILL et ZAROMB (49), en 1954, rassemblent des mesures qui montrent l'existence d'une zone de cristaux mixtes entre la glace et NH_4F . Un peu plus tard (50), ils fixent l'étendue maximum de cette zone à 10 % en poids de NH_4F dans la solution solide. LABOWITZ et WESTRUM (51)(52) retrouvent la zone de cristaux mixtes et le monohydrate mais ils modifient toutes les valeurs numériques, notamment la température eutectique ($-29,0^\circ\text{C}$) et surtout péritectique ($-27,15^\circ\text{C}$). TRESHCKOV (53), par l'étude des courbes de refroidissement, retrouve le monohydrate et un second hydrate dont il ne peut préciser la formule, hésitant entre le di et le trihydrate. Enfin, plus récemment (1969, deux auteurs russes (54) ont fait une étude de diffraction de Rayons X de la solution solide et du monohydrate.

L'examen des résultats antérieurs montre que seuls les domaines correspondant aux solutions diluées de NH_4F et aux températures inférieures à 0°C ont été étudiés. En outre, plusieurs points restent obscurs ou, du moins, discutés. Nous avons donc repris l'étude du diagramme dans son ensemble. Sur la figure 21 sont regroupés les résultats fournis par la bibliographie. Nos résultats pour la même zone de température sont reportés sur la figure 22.

La courbe de liquidus allant du point de fusion de la glace jusqu'à l'eutectique E, très étendue, est en excellente concordance avec les mesures de solubilité de la bibliographie. La courbe de solidus qui lui correspond aboutit au point D, de coordonnées 29 % en poids de NH_4F et $-28,7^\circ\text{C}$. Elle a été tracée par des mesures de solubilité utilisant la méthode de l'impureté radioactive et confirmée par des mesures de dilatométrie, effectuées à l'aide de l'appareil décrit précédemment.

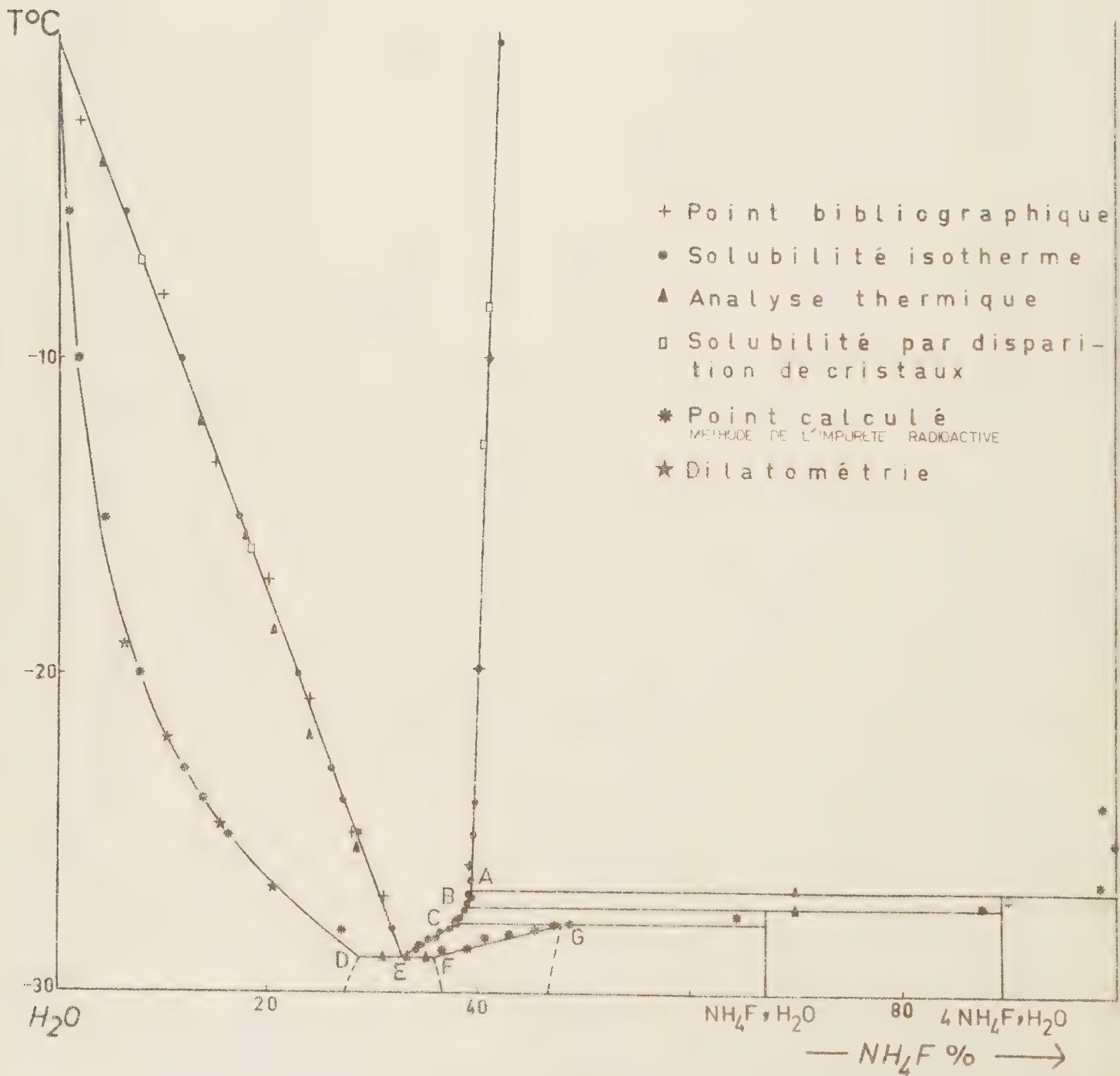
NH₄F - H₂O

Résultats bibliographiques



- Figure 21 -

$\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$



- Figure 22 -

La figure 23 est un exemple de courbe obtenue par dilatométrie. Nous opérons par réchauffement. Il y a tout d'abord dilatation du mélange solide et de l'hexane utilisé comme liquide de contact. Lorsqu'on traverse la courbe de solidus, c'est à dire que l'on passe d'un domaine monophasé à un domaine diphasé, du fait de l'apparition du liquide, on note un retrait très important de l'hexane dans le tube capillaire. En effet, il y a contraction à la fusion pour le solide étudié très proche de la glace et cela se traduit sur la courbe par une brisure très nette. Plusieurs mélanges ont été ainsi traités avec des compositions allant de 0 à 36 % en NH_4F .

Si l'on examine le diagramme représenté figure 22, on peut noter les points remarquables suivants : le point eutectique E (33,0 % NH_4F , $-28,7^\circ\text{C}$) se trouve sur un minuscule palier eutectique, DF, s'étendant sur quelques unités de l'échelle des compositions.

La courbe de liquidus EC correspond à une nouvelle zone de cristaux mixtes notée β . La courbe de solidus FG qui lui est conjuguée s'étend sensiblement entre le domaine d'un dihydrate et d'un trihydrate, ce qui explique sans doute les difficultés d'interprétation de TRESHCKOV (53).

De C en D, on retrouve la courbe de liquidus du monohydrate s'étendant sur un petit domaine de $0,5^\circ\text{C}$.

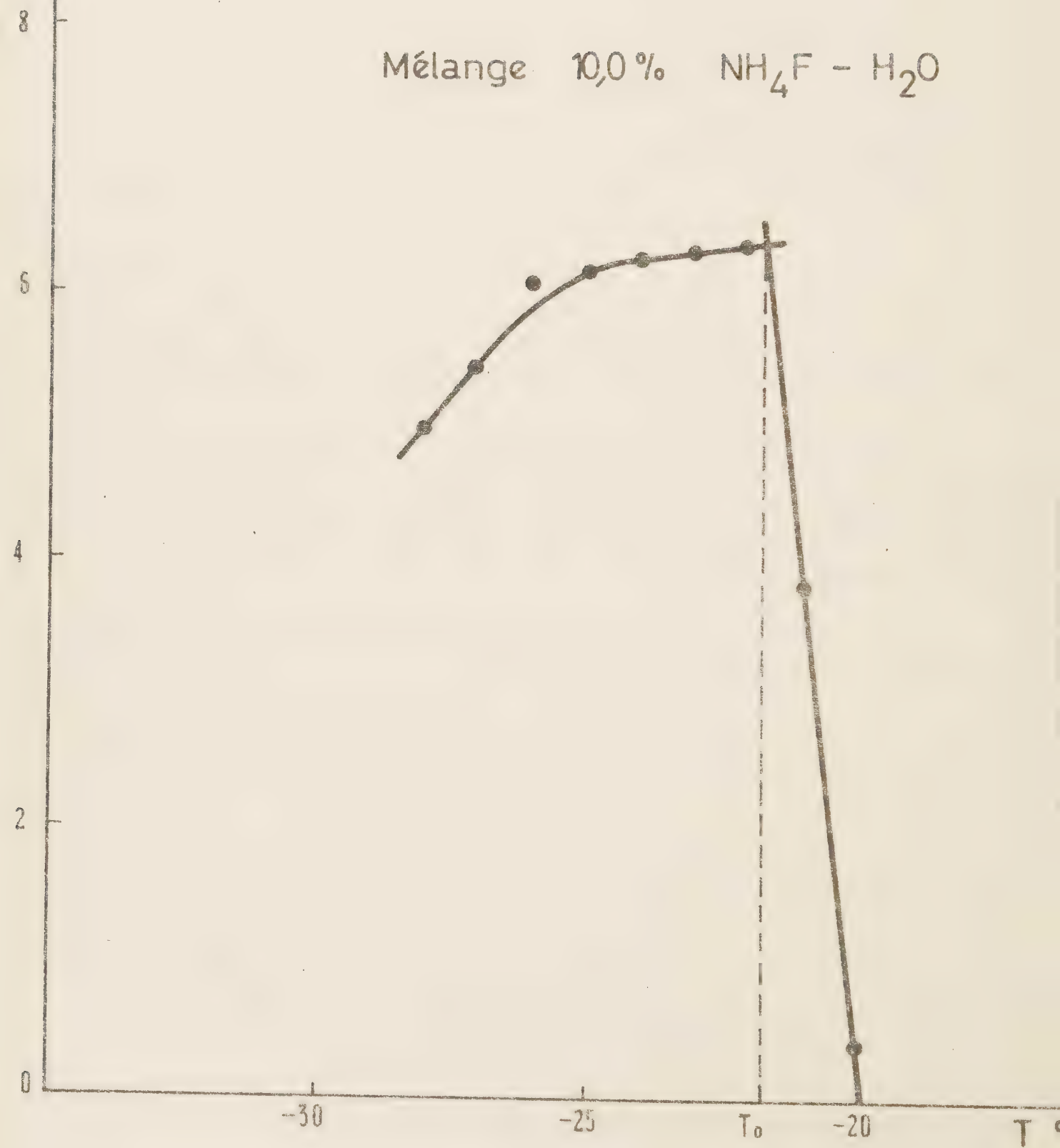
De B en A, soit également à peu près $0,5^\circ\text{C}$, la branche de liquidus correspond à un autre hydrate dont la formule la plus probable est : $4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$.

Au-delà du point A, c'est la branche de solubilité du fluorure d'ammonium anhydre.

Il faut noter que toute la partie du diagramme située au-dessous de 0°C a été tracée, grâce à la méthode de l'impureté radioactive. Elle nous a permis tout d'abord de retrouver la zone de cristaux mixtes glace- NH_4F et de fixer son domaine d'existence. Son étendue maximale, correspondant au point D, est de 28,5 % en poids de NH_4F , alors qu'elle était précédemment arrêtée à environ 10 % en poids de NH_4F .

Hauteur du liquide
dans le
tube capillaire

Mélange 10,0% $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$



- Figure 23 -

Egalement, une deuxième zone de solution solide a été mise en évidence, au-delà de l'eutectique et s'étendant à peu près sur un intervalle de concentration correspondant à 10 % en NH_4F .

Le monohydrate $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est retrouvé mais, de plus, un autre hydrate $4\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est mis en évidence.

Dans les tableaux VII, VIII, IX et X sont réunis les résultats obtenus avec les différentes techniques.

TABLEAU VII

SYSTEME $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$: BASSES TEMPERATURES - ANALYSE THERMIQUE

% NH_4F	Température °C 1er accident	Température °C 2ème accident
4,09	- 3,7	
7,93	- 6,6	
13,51	- 12	- 26,3
17,50	- 15,4	- 29
20,17	- 18,2	- 29
24,10	- 22,3	- 29
31,0	- 28,7	
33,0	- 28,7	
70,0	- 27	- 27,5

Les points caractéristiques du diagramme sont regroupés dans le tableau XI.

Audelà du point A s'étend la branche de solubilité du fluorure d'ammonium anhydre. Nous l'avons déterminée jusqu'à la fusion du sel anhydre. Une importante cause d'erreur dans son tracé est le départ d'ammoniac des solutions. Nous avons essayé de la limiter dans la mesure du possible en opérant sous pression dans l'appareil de ROLLET et BOUAZIZ (13).

TABLEAU VIII

SYSTEME $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$: BASSES TEMPERATURES -- SOLUBILITE PAR LA METHODE
DE L'IMPURETE RADIOACTIVE

Température °C	Solution saturée % NH_4F	Points calculés % NH_4F	Phases solides
- 5	6,7	0,8	α
- 10	12,0	2,1	"
- 15	17,5	5,0	"
- 20	(23,0 39,8	(8,0 97,9	(α NH_4F
- 23	26,2	12,6	α
- 25	(28,6 41,4	(16,5 100,0	(α NH_4F
- 24	27,3	14,1	α
- 27	40,0	90,9	$4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
- 27,25	38,9	87,3	"
- 27,50	39,8	62,9	$\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
- 27,80	37,5	48,3	β
- 28	(36,1 32,0	(44,9 26,7	(β α
- 28,10	36,3	41,4	β
- 28,20	35,6	38,1	"
- 28,25	36,2	40,0	"
- 28,50	33,8	39,7	"

TABLEAUX IX et X

SYSTEME $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$: BASSES TEMPERATURES

Solubilités isothermes		Solubilités par disparition des cristaux	
Température °C	% NH_4F	Température °C	% NH_4F
0	42,0	- 6,6	7,95
- 10	41,1	- 7,8	40,87
- 20	40,2	- 12,8	40,41
- 25	39,5	- 15,6	18,25
- 26	39,3	- 25,4	28,50
- 27	39,1	.	

TABLEAU XI

SYSTEME $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$; INVARIANTS BINAIRES

	Température °C	% NH_4F	Equilibres
A	- 26,8	39,6 $\pm$ 0,1	$\text{L} + \text{NH}_4\text{F} + 4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
B	- 27,3	39,4 $\pm$ 0,1	$\text{L} + \text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
C	- 27,8	38,0 $\pm$ 0,1	$\text{L} + \text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O} + \beta$
D	- 28,7	28,5 $\pm$ 0,5	$\text{L} + \alpha + \text{eutectique}$
E	- 28,7	33,0 $\pm$ 0,1	$\text{L} + \alpha + \beta$
F	- 28,7	36,0 $\pm$ 0,5	$\text{L} + \beta + \text{eutectique}$
G	- 27,8	48,0 $\pm$ 0,5	$\text{L} + \beta + \text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$

L'étude de la décomposition des solutions de fluorure d'ammonium a fait l'objet de nombreux travaux dont, en particulier, ceux de A. WTADYSLAW et ses collaborateurs (55) à (59). Ils en déduisent un mode de fabrication du fluorhydrate à partir d'une solution de fluorure d'ammonium.

Enfin, la température de fusion de NH_4F obtenue par des mesures d'analyse thermique sans volume mort est de 236,5°C.

Les résultats obtenus par analyse thermique et les solubilités sont regroupés dans les tableaux XII, XIII et XIV.

Une vue générale du diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ est donnée figure 24. Pour les basses températures, le dessin a été volontairement déformé pour la compréhension du diagramme.

TABLEAUX XII et XIII

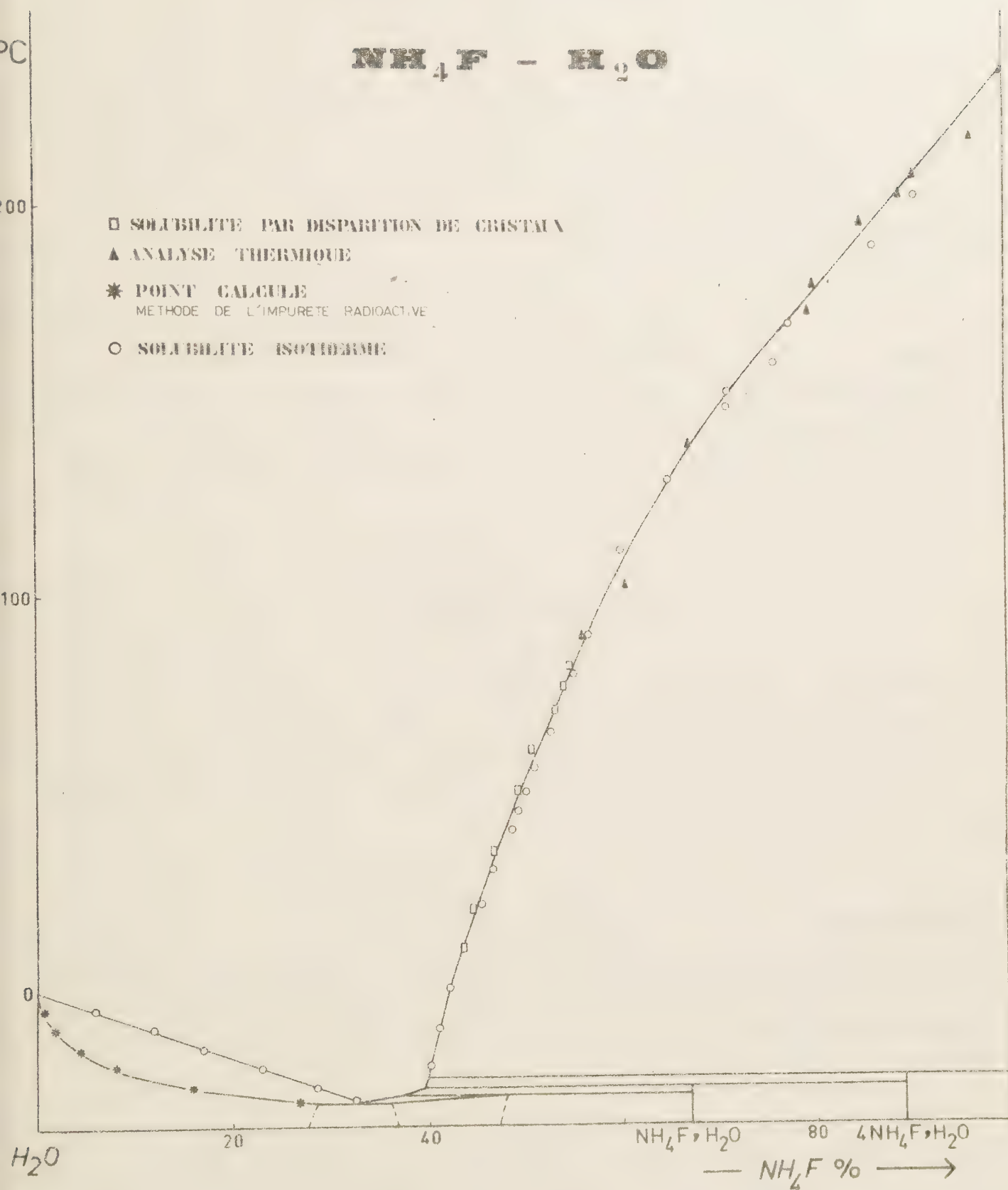
SYSTEME $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$: HAUTES TEMPERATURES

Solubilités isothermes		Solubilité par disparition de cristaux	
Température °C	% NH_4F	Température °C	% NH_4F
0	42,1	10,8	43,87
21,2	45,5	20,5	44,54
30	46,6	30,0	45,93
40	48,6	34,6	46,70
45	49,4	45,0	48,10
50	50,2	50,2	49,19
56	51,0	52,0	49,91
65	52,6	60,8	50,60
80	55,0	66,0	52,10
90	56,5	71,0	53,08
100	60,8	77,1	53,87
112	60,0	82,5	54,62
130	64,8	88,5	55,75
149	71,0		
152	71,2		
160	76,0		
170	77,5		
190	86,4		
203	90,6		

TABLEAU XIV

SYSTEME $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$: HAUTES TEMPERATURES - ANALYSE THERMIQUE

% NH_4F	Température °C fin de fusion
56,0	90
60,6	103
67,0	139
79,6	173
80,0	180
85,0	196
89,0	203
90,5	208
93,0	209
96,5	218,5



- Figure 24 -

D - SYSTEME TERNAIRE $\text{NH}_4\text{F-TlF-H}_2\text{O}$

Le système ternaire $\text{NH}_4\text{F-TlF-H}_2\text{O}$ nous a permis de rassembler et de confirmer les résultats obtenus sur les systèmes binaires $\text{TlF-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{F-TlF}$ qui sont les trois faces du prisme droit à base triangle rectangle dans lequel s'inscrit le diagramme polythermique du système ternaire.

L'étude d'un système ternaire, d'une manière générale, s'effectue en deux temps : tout d'abord, on réalise des coupes isothermes. Elles sont représentées sur un triangle de référence rectangle isocèle. Le sommet de l'angle droit représente le constituant indépendant H_2O . On a compté sur l'axe des abscisses les compositions en NH_4F et sur l'axe des ordonnées les compositions en TlF .

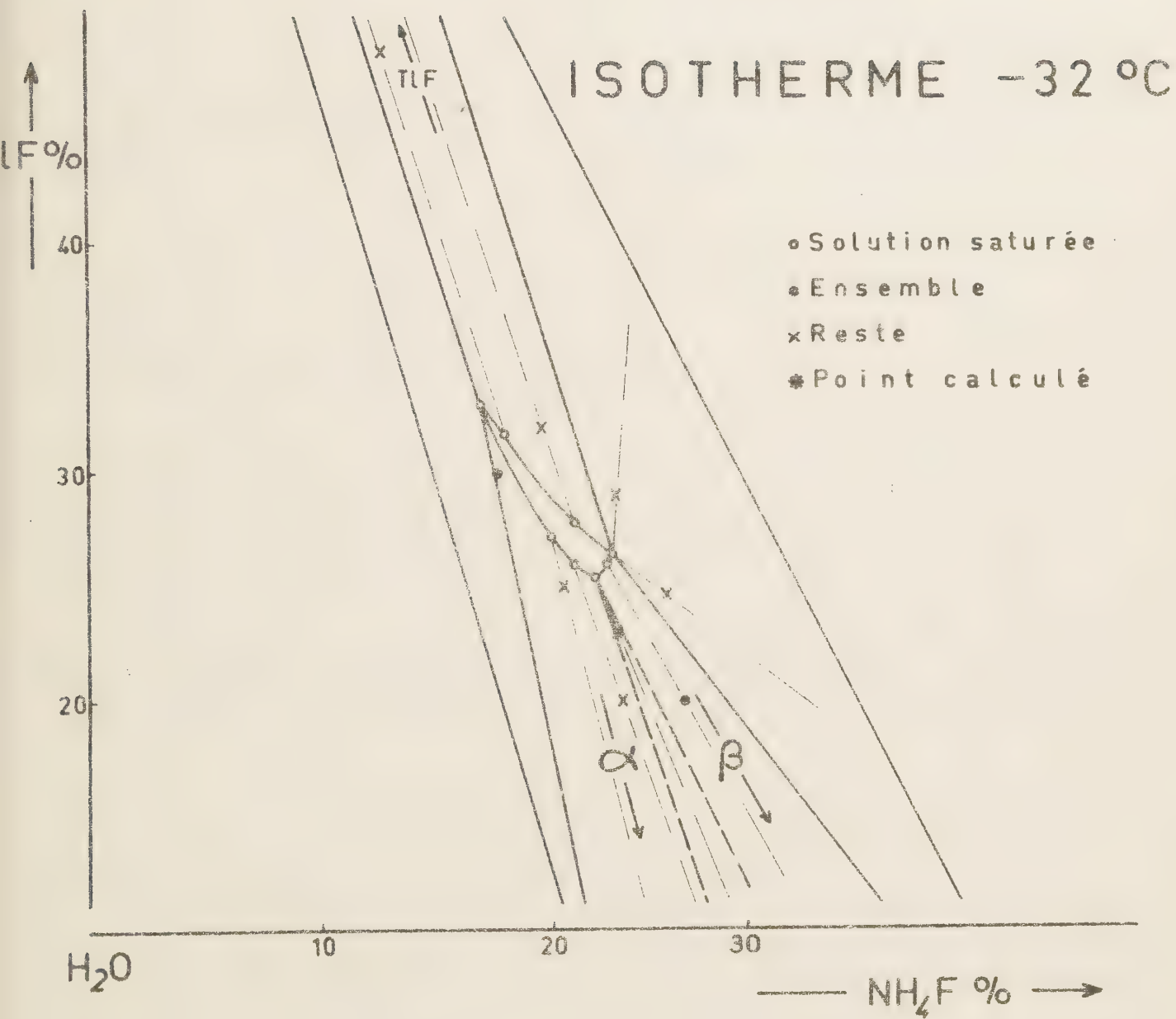
1°) - Description des isothermes

Dans le domaine allant de -32 à -20°C , les équilibres liquide-solide varient très rapidement avec la température, cela nous a conduit à tracer sept isothermes très rapprochées les unes des autres : -32 , -31 , -30 , -29 , $-28,7$, -28 et -20°C . Le travail a été complété par l'étude de cinq isothermes entre 0 et $+250^\circ\text{C}$. Ce sont : 0 , $+50$, $+100$, $+200$ et $+250^\circ\text{C}$.

Isotherme -32°C (figure 25, tableau XV)

Trois phases solides se manifestent : TlF et deux solutions solides que nous symboliserons par α et β ; elles constituent le prolongement dans le ternaire des deux zones de cristaux mixtes du système binaire $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$.

A ces trois solides correspondent trois courbes de solubilité. Elles se coupent suivant des points pour lesquels il y a coexistence de deux solides en équilibre avec la solution. Ce sont des points invariants isothermes.



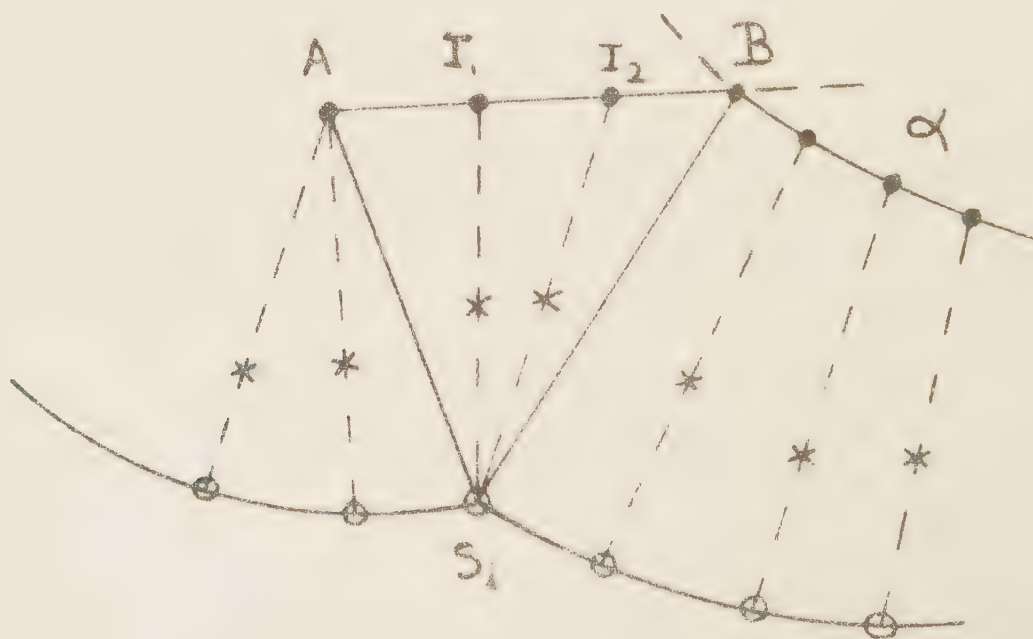
- Figure 25 -

TABLEAU XV
ISOTHERME - 32°C

Solution saturée		Ensemble		Reste		Points calculés		Phases solides
%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	
20,0	27,2	20,54	25,0					α
21,2	25,9	22,10	19,90					"
21,9	25,3	22,78	22,80					α+β
22,4	25,8			25,7	20,0	27,7	12,1	β
22,5	26,4	22,65	28,83					β+TlF
22,7	26,6	25,01	24,60					"
21,0	27,8	19,53	31,91					TlF
17,8	31,8	12,67	48,36					"
16,9	33,3			17,62		29,9		α+TlF
16,8	33,1			19,3	19,7	23,0	0,2	"

L'utilisation systématique de la méthode de l'impureté radioactive nous a permis pour cette isotherme et les suivantes d'atteindre les courbes de solidus des zones de cristaux mixtes et de fixer leurs limites.

Considérons, par exemple, une solution invariante, symbolisée par S_1 , en équilibre avec deux solides : un solide A, de



composition constante et une solution solide α . Dans tout le domaine ABS_i , nous avons un équilibre à 3 phases : la solution L et les deux solides A et α . Les droites de conjugaison solution-ensemble ou solution-reste forment un faisceau divergent à partir de S_i . De ce fait, il est impossible de définir la limite B de la solution solide car nous n'avons aucune indication sur la nature du solide qui cristallise par des mesures de solubilité.

La méthode de l'impureté radioactive permet de calculer la composition de ce solide. Son point représentatif doit se trouver sur la droite joignant les points représentatifs des deux phases en équilibre, c'est à dire sur la droite AB.

Le point B sera donc facilement défini comme étant l'intersection de la droite AI_1I_2 et de la courbe de solidus de la solution solide α , cette dernière courbe étant également tracée par la méthode de l'impureté radioactive.

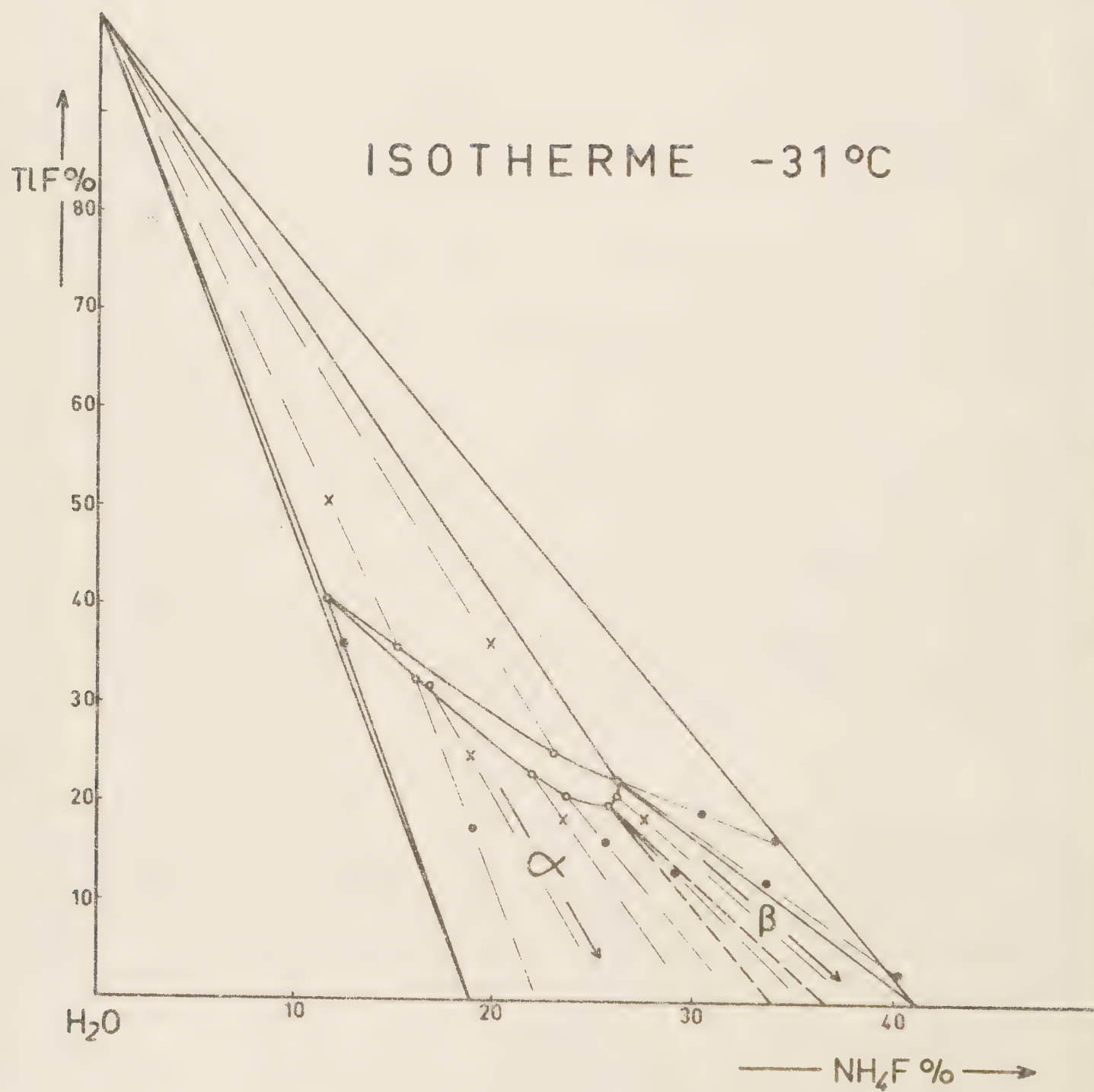
Bien entendu, cette méthode reste valable lorsque la solution solide α se réduit à une phase stoechiométrique B.

Isotherme -31°C (figure 26, tableau XVI)

Analogue à la précédente, elle présente la même allure. Le domaine central, correspondant à la phase liquide est simplement agrandi.

Isotherme -30°C (figure 27, tableau XVII)

Dans cette isotherme, une phase solide nouvelle apparaît, c'est le monohydrate du fluorure d'ammonium : $NH_4F \cdot H_2O$. La branche de solubilité qui lui correspond s'étend sur un domaine très restreint de l'ordre de 2 % en composition au maximum.



- Figure 26 -

TABLEAU XVI

ISOTHERME -31°C

Solution saturée		Ensemble		Reste		Points calculés		Phases solides
%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	
16,1	32,3			18,0	17,3			α
23,7	20,7			25,6	15,9			"
22,0	22,8	23,0	20,09					"
16,8	31,8	17,85	24,64					"
24,6	20,5			27,9	12,1			"
25,8	19,7			29,1	12,9			α+β
26,3	20,7	27,62	18,45					β
15,1	35,6	11,78	50,34					TlF
23,1	25,0	19,90	36,22					"
26,5	21,4			30,9	18,8	33,8	16,3	β+TlF
26,3	22,1			33,7	12,1	2,4	40,8	"
12,0	40,4	11,80	39,40					α+TlF
11,6	40,5			12,4	36,1			"

Isotherme -29°C (figure 28, tableau XVIII)

Un nouvel hydrate du fluorure d'ammonium se manifeste : $4\text{NH}_4\text{F}$, H_2O . Sa branche de solubilité s'intercale entre celle du fluorure de thallium et celle du monohydrate de fluorure d'ammonium. Le domaine central, monophasé (liquide) est de plus délimité par les courbes de liquidus relatives aux deux solutions solides α et β .

Isotherme -28,7°C (figure 29, tableau XIX)

La température de cette isotherme est celle de l'eutectie binaire $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$. Six phases solides interviennent : les deux sels anhydres NH_4F et TlF , les deux hydrates NH_4F , H_2O et $4\text{NH}_4\text{F}$, H_2O et enfin les deux solutions solides α et β .

Isotherme -28°C (figure 30, tableau XX)

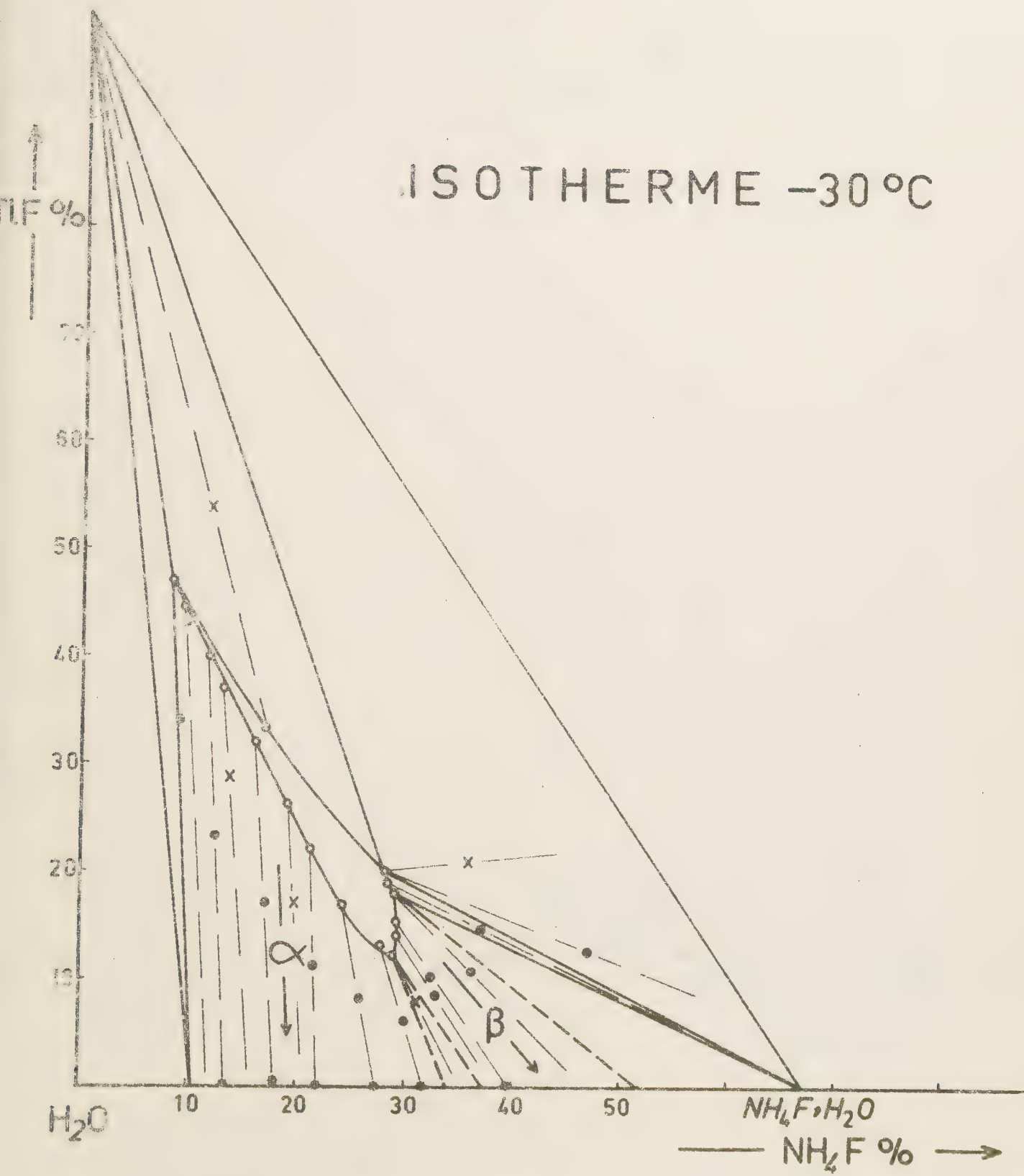
Cette isotherme est située en température entre l'eutectique du système $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ (-28,7°C) et celui du système $\text{TlF}-\text{H}_2\text{O}$ (-26,4°C). Les six phases précédentes se manifestent encore par une branche de liquidus mais leur importance relative varie considérablement par rapport à l'isotherme précédente.

Isotherme -20°C (figure 31, tableau XXI)

Beaucoup plus simple, cette isotherme ne présente plus que trois courbes de liquidus correspondant à trois phases solides : la solution solide α dont la courbe de liquidus est pratiquement rectiligne et les deux sels anhydres NH_4F et TlF .

Isotherme 0°C (figure 32, tableau XXII)

Cette isotherme, très simple, ne comporte que deux branches correspondant à la courbe de solubilité des sels anhydres NH_4F et TlF à cette température.

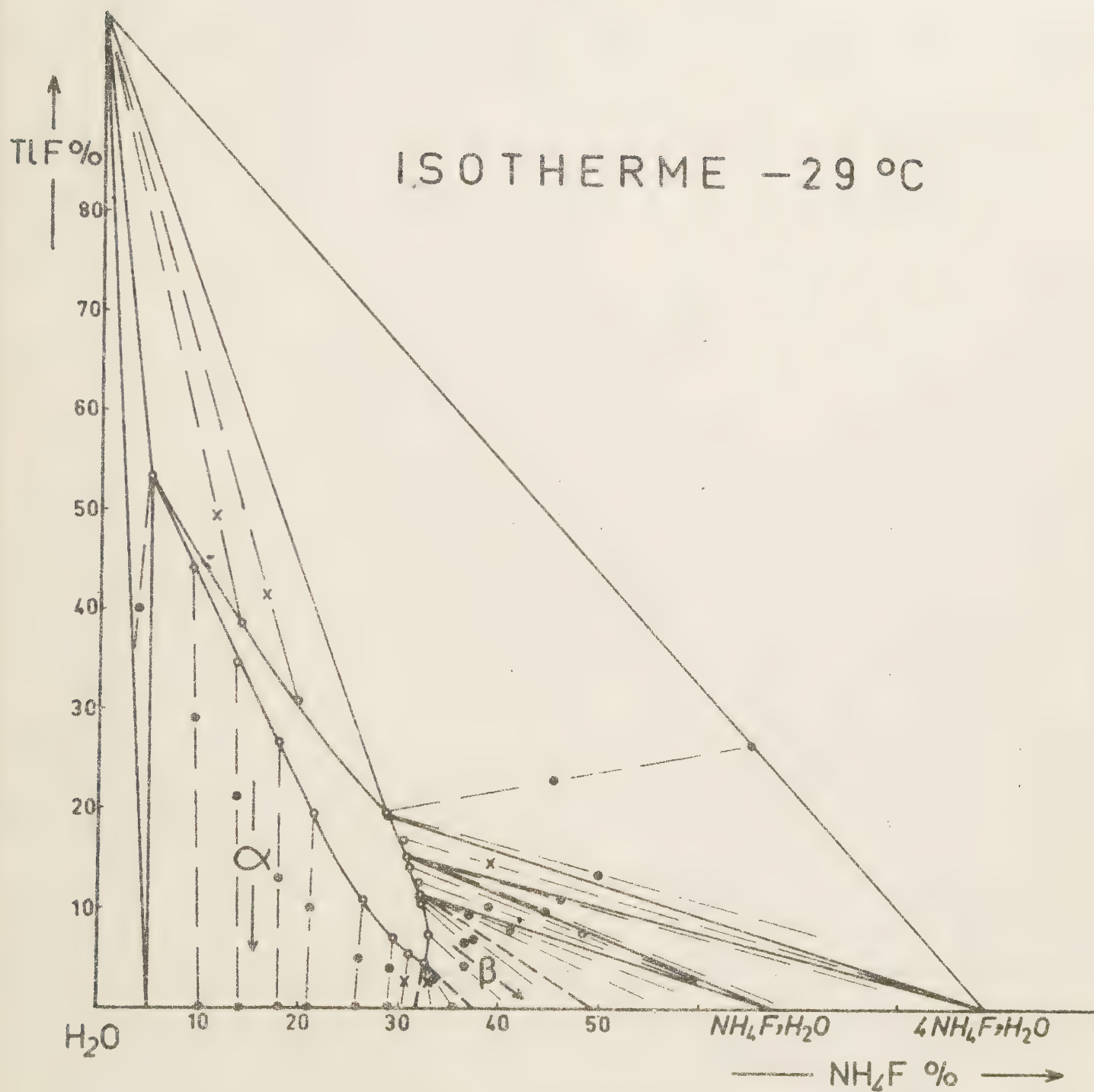


- Figure 27 -

TABLEAU XVII

ISOTHERME -30°C

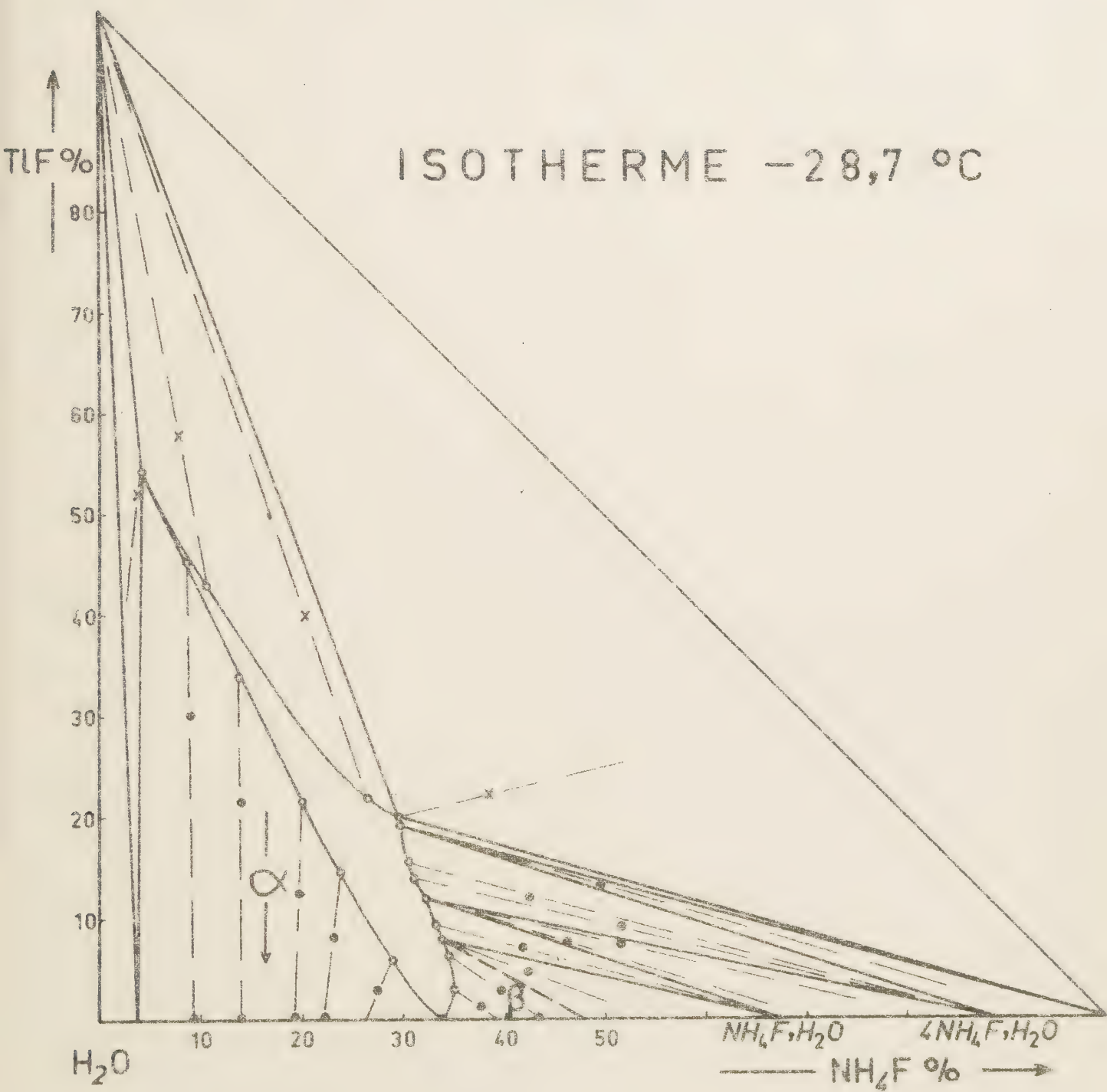
Solution saturée		Ensemble		Reste		Points calculés		Phases solides
%NH ₄ F	% TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	
21,1	22,1			21,5	11,2			α
24,7	16,8			25,8	8,2			"
9,3	44,6			9,3	43,2			"
16,1	31,6			17,0	16,9			"
11,6	40,0			12,4	23,3			"
27,7	13,2			29,9	5,9	31,7	0	"
13,0	36,8	13,71	28,78					"
18,9	26,3	19,70	16,98					"
28,9	12,1	31,09	8,0					α+β
29,2	15,4			31,8	10,0			β
29,2	14,1			32,8	8,7	39,1	0	"
28,9	18,1			36,2	10,7			"
28,1	20,0	35,69	20,96					NH ₄ F, H ₂ O+TlF
27,9	20,0			46,6	12,4			"
28,1	18,8			37,1	14,5			NH ₄ F + H ₂ O
16,7	33,5	11,71	54,09					TlF
8,1	47,3			9,0	34,0			TlF + α
8,3	47,0			9,1	30,1			"



- Figure 28 -

TABLEAU XVIII
ISOTHERME -29°C

Solution saturée		Ensemble		Reste		Points calculés		Phases solides
%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	
29,4	7,1			29,2	3,8	28,9	0	α
26,7	10,9			26,1	5,0	25,6	0	"
17,8	26,4			17,8	12,9	17,9	0	"
13,4	34,5			13,7	21,1	14,2	0	"
9,2	44,1			9,6	28,8	10,3	0	"
30,8	5,6	30,66	2,20					"
26,0	10,9	26,15	5,90					"
32,4	4,6	33,20	2,36					α+β
32,4	4,4			33,60	2,8	35,6	0	"
32,3	10,4			36,6	6,5			β
32,1	11,4			37,3	6,9			"
33,1	7,3	34,07	6,91					"
32,4	11,0			37,0	9,4			β + NH ₄ F, H ₂ O
32,3	11,5			41,3	7,9			"
31,1	14,1			48,2	7,7			NH ₄ F, H ₂ O
32,1	12,4			38,7	10,2			"
30,8	15,1			44,7	9,8			(NH ₄ F, H ₂ O + (4NH ₄ F, H ₂ O
30,5	15,3			46,1	11,0			"
30,6	16,9	39,33	14,48					4NH ₄ F, H ₂ O
28,9	18,9			49,9	13,6			4NH ₄ F, H ₂ O + TlF
19,7	30,8	16,57	41,47					TlF
14,1	38,5	11,52	49,65					"
4,8	53,3			3,5	37,3	0,3	0,5	TlF + α

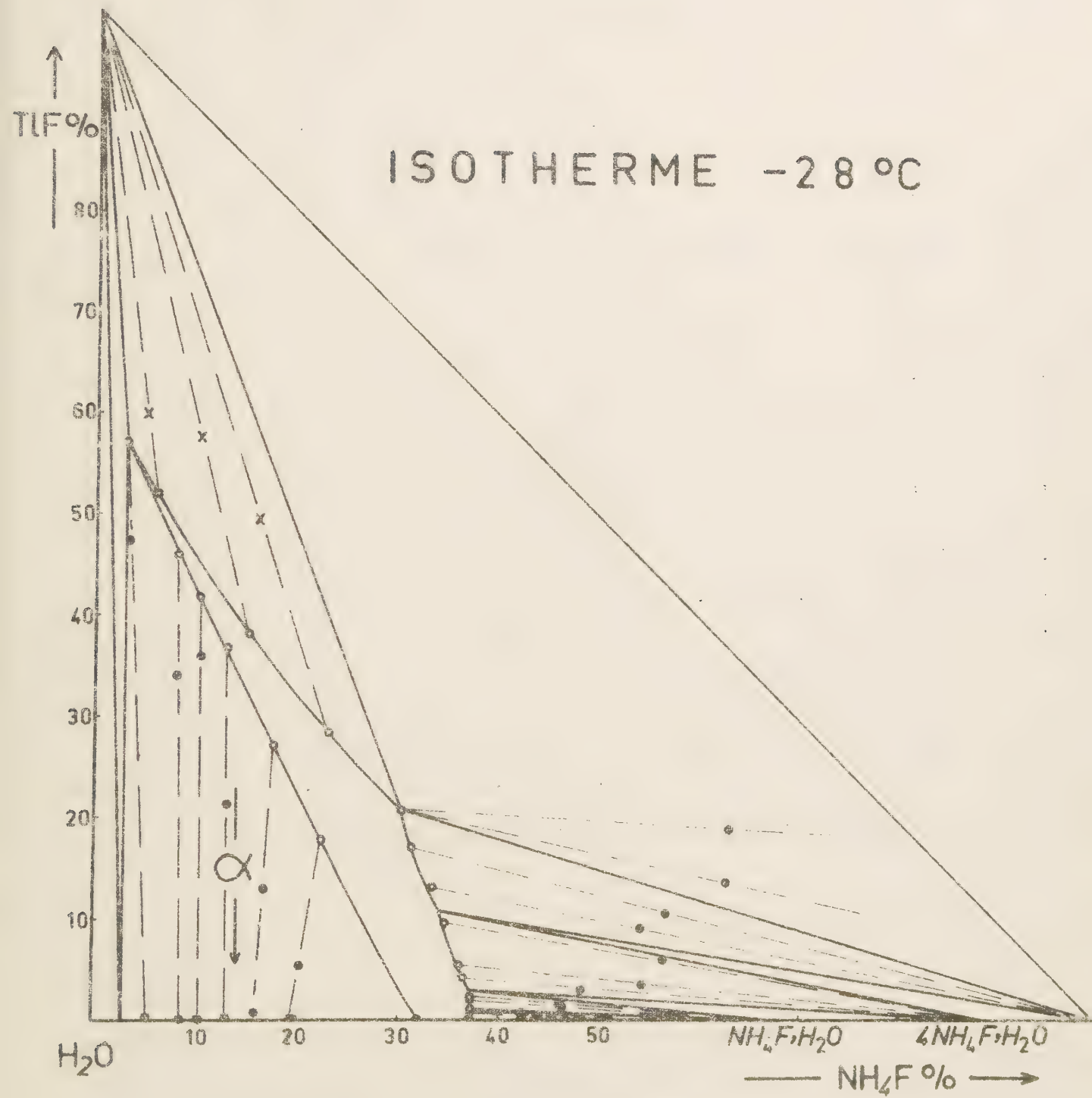


- Figure 29 -

TABLEAU XIX

ISOTHERME -28,7°C

Solution saturée		Ensemble		Reste		Points calculés		Phases solides
%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	
28,7	5,8			27,3	3,0	26,4	0	α
23,7	14,5			23,0	8,1	22,0	0,5	"
20,0	21,6			19,7	12,5	19,3	0	"
13,6	33,9			13,8	21,6			"
8,5	45,5			8,8	30,3	9,2	0	"
3,2	57,3			3,5	43,6	4,2	1,4	α métastable
35,1	3,1			37,4	1,4			β
34,3	6,4			39,6	2,9			"
33,7	8,0			42,2	4,8			β + NH ₄ F, H ₂ O
33,1	9,3			41,6	7,1			NH ₄ F, H ₂ O
32,1	12,0			51,7	7,4			(NH ₄ F, H ₂ O +
								(4NH ₄ F, H ₂ O
32,1	11,7			46,1	7,6			"
31,0	13,8			51,6	9,1			4NH ₄ F, H ₂ O
30,5	15,7			42,4	12,0			"
29,5	19,3			49,4	13,2			4NH ₄ F, H ₂ O + NH ₄ F
28,6	19,9	38,54	32,46					NH ₄ F + TlF
26,5	21,8	20,59	40,21					TlF
10,5	42,9	7,86	57,96					"
4,1	54,3	4,0	52,06					TlF + α



- Figure 20

TABLEAU XX

ISOTHERME -28°C

Solution saturée		Ensemble		Reste		Points calculés		Phases solides
%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	% TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	%TlF	
22,4	17,8			20,2	5,4	19,3	0,6	α
17,5	27,1			16,6	13,0	16,0	2,6	"
13,0	36,7			13,0	21,3	12,9	0	"
7,9	46,0			8,0	33,8	8,6	0	"
37,4	0,8			42,4	0,5			β
37,2	1,2			42,3	0,8			β+NH ₄ F, H ₂ O
36,8	2,0	46,37	1,06					NH ₄ F, H ₂ O
37,1	2,4			46,0	1,6			"
36,4	4,9			48,2	3,5			4NH ₄ F, H ₂ O
36,4	4,2			48,1	3,9			"
36,8	5,4			54,3	3,6			"
35,3	9,5			56,4	6,1			"
33,5	13,2			53,9	8,8			NH ₄ F
31,4	17,2			56,6	10,5			"
35,7	11,7	59,85	6,97					"
30,2	20,7			62,9	19,0			NH ₄ F+ TlF
5,8	51,9	4,89	59,95					TlF
15,0	38,1	10,09	57,63					"
23,0	28,5	15,93	49,75					"
2,8	57,4			3,2	47,2	5,4	0,9	TlF+α

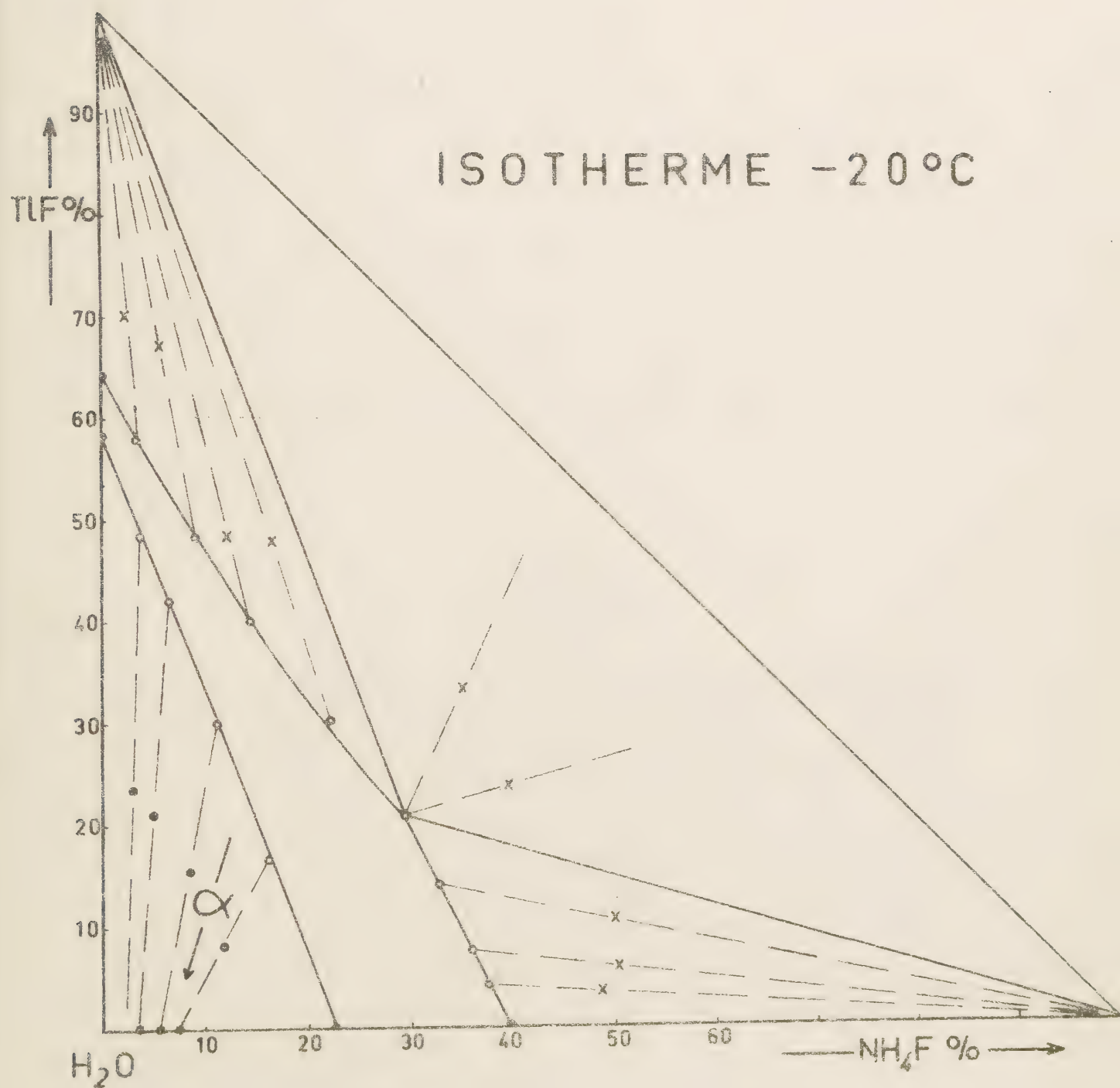


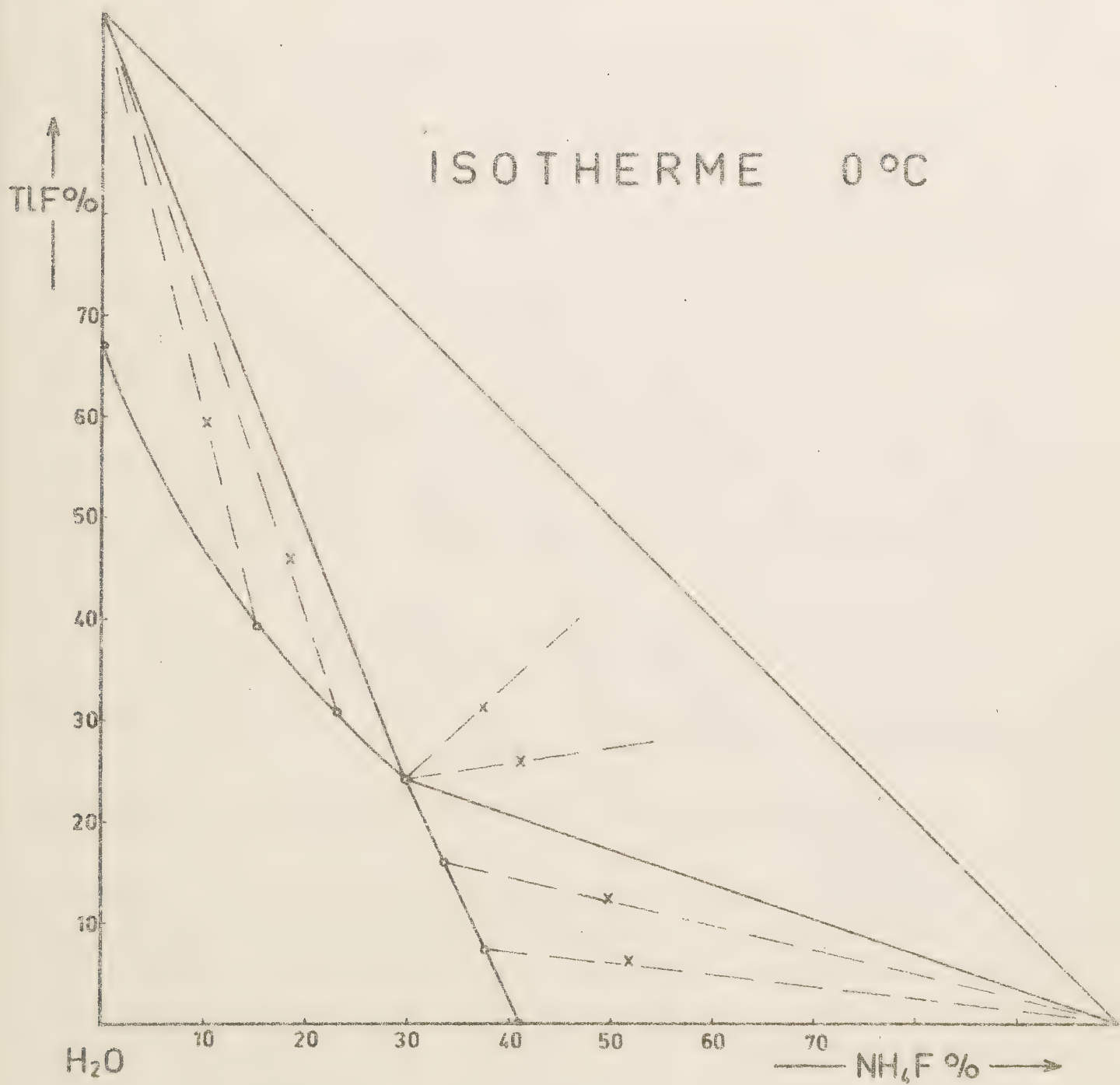
Figure 31

TABLEAU XXI
ISOTHERME -20°C

Solution saturée		Ensemble		Reste		Points calculés		Phases solides
%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	% TlF	%NH ₄ F	%TlF	%NH ₄ F	% TlF	
3,3	48,4			2,5	1,2			α
15,9	16,5			11,9	9,1	7,5	1,0	"
11,1	29,9			8,4	15,5	5,5	0	"
3,6	48,1			3,1	31,2	2,0	0	"
36,0	7,5	50,29	5,85					NH ₄ F
37,3	4,2	48,63	3,53					"
32,6	14,1	50,02	10,55					"
29,6	21,3	41,89	7,46					NH ₄ F+TlF
3,2	58,0	2,26	70,32					TlF
8,8	48,3	5,51	67,58					"
14,3	40,2	11,93	49,72					"
22,3	30,2	16,36	47,97					"

TABLEAU XXII
ISOTHERME 0°C

Solution saturée		Ensemble		Phases solides
%NH ₄ F	% TlF	%NH ₄ F	% TlF	
37,6	7,3	51,76	6,21	NH ₄ F
33,5	15,9	49,70	12,42	"
29,6	24,3	41,03	25,94	NH ₄ F + TlF I
29,7	24,0	37,37	31,72	"
23,2	30,9	18,47	45,91	TlFI
15,2	39,4	10,30	59,42	"



Isothermes +50, +100, +200, +250°C (figure 33, tableau XXIII)

Ces quatre isothermes sont regroupées sur la même figure 33. Les isothermes 100 et 200°C ont été établies en utilisant un bain d'air et le dispositif de solubilité sous pression déjà décrit (13).

Nous y retrouvons les caractéristiques de l'isotherme 0°C, c'est à dire la solution et les domaines de cristallisation de NH_4F et TlF anhydres. L'isotherme 250°C, obtenue avec le même dispositif, est très simple : elle se réduit à la seule branche de saturation en fluorure de thallium. En effet, à cette température, nous sommes au-dessus de la fusion de NH_4F (237°C).

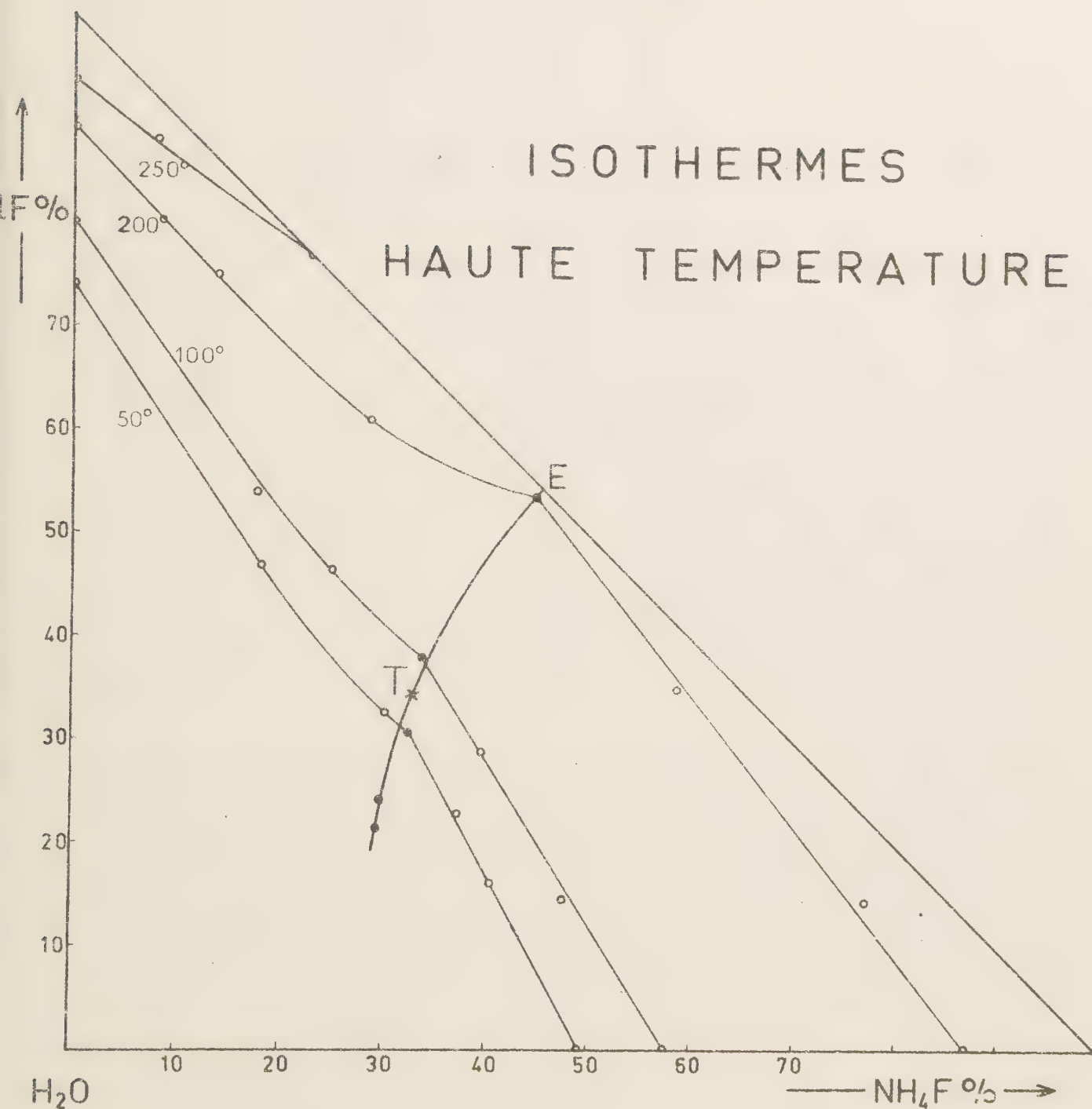
Le point T est l'intersection de la ligne monovariante séparant les nappes du fluorure de thallium et du fluorure d'ammonium avec la courbe séparant, dans le diagramme du système binaire $\text{TlF-H}_2\text{O}$ les deux variétés allotropiques du fluorure de thallium. Cette dernière courbe n'a pas été tracée pour ne pas allourdir la figure, elle se place, en fait, entre les deux branches de solubilité du fluorure thalleux correspondant respectivement aux températures 50 et 100°C.

Nous adopterons, pour éviter toute confusion avec les solutions solides α et β , la convention des anglo-saxons : à savoir TlF I , désignant la variété stable à basse température et TlF II , la variété stable au dessus de la transition.

A l'examen des différentes coupes isothermes, plusieurs points sont à noter :

- . Les courbes de solidus, correspondant aux deux solutions solides restent plaquées contre l'axe des compositions en NH_4F ce qui conduit à admettre que le fluorure de thallium n'entre pas dans la composition de ces solutions solides, seuls intervenant la glace et le fluorure d'ammonium.

- . Les deux domaines relatifs à l'une et à l'autre des solutions solides encadrent le domaine invariant où ces deux phases



- Figure 33 -

TABLEAU XXIII

ISOTHERMES 50, 100, 200, 250°C

Température °C	Solution saturée %NH ₄ F % TlF		Phases solides
50	40,6	16,0	NH ₄ F
	37,4	22,8	"
	32,4	30,6	NH ₄ F + TlF I
	30,1	32,5	TlF I
	18,2	46,8	"
100	39,6	28,9	NH ₄ F
	47,3	14,5	"
	33,8	38,1	NH ₄ F + TlF II
	33,8	38,5	"
	17,5	54,0	TlF II
	29,0	46,6	"
200	77,1	14,3	NH ₄ F
	58,5	35,0	"
	44,7	53,8	NH ₄ F + TlF II
	28,6	62,2	TlF II
	13,9	75,1	"
250	8,0	87,9	TlF II

interviennent simultanément. Il n'a pas été possible de déterminer avec précision sur les isothermes leurs limites communes. Aussi celles-ci ont-elles été tracées sur les figures en pointillé.

. Les points caractéristiques de ces différentes isothermes, c'est à dire les invariants ternaires isothermes, ont été regroupés dans le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV

INVARIANTS ISOTHERMES DU SYSTEME $\text{NH}_4\text{F-TlF-H}_2\text{O}$

Température °C	Composition % NH_4F % TlF		Phases solides
-32	16,8	33,1	$\alpha + \text{TlF I}$
	21,9	25,3	$\alpha + \beta$
	22,5	26,4	$\beta + \text{TlF I}$
-31	25,0	19,7	$\alpha + \beta$
	12,0	40,4	$\alpha + \text{TlF I}$
	26,7	21,6	$\beta + \text{TlF I}$
-30	28,9	12,1	$\alpha + \beta$
	28,1	20,0	$\text{TlFI} + \text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	28,9	18,1	$\beta + \text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	8,1	47,3	$\text{TlF I} + \alpha$
-29	32,4	4,6	$\alpha + \beta$
	28,5	19,8	$4\text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O} + \text{TlF I}$
	32,3	11,5	$\beta + \text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	30,8	15,1	$4\text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	32,4	11,0	$\beta + \text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	4,8	53,3	$\alpha + \text{TlF I}$
-28,7	33,7	8,0	$\beta + \text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	32,1	12,0	$\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	29,5	19,3	$4\text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{F}$
	28,6	19,9	$\text{TlF I} + \text{NH}_4\text{F}$
	4,1	54,3	$\text{TlF I} + \alpha$
-28	34,0	10,8	$4\text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{F}$
	37,1	3,9	$4\text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{F, H}_2\text{O}$
	37,1	1,1	$\text{NH}_4\text{F} + \beta$
	30,2	20,7	$\text{NH}_4\text{F} + \text{TlF I}$
	2,8	57,4	$\alpha + \text{TlF I}$

TABLEAU XXIV (suite)

Température °C	Composition		Phases solides
	%NH ₄ F	% TlF	
-20	29,6	21,3	NH ₄ F + TlF I
0	29,7	24,3	NH ₄ F + TlF I
50	32,4	30,6	NH ₄ F + TlF I
100	33,8	38,5	NH ₄ F + TlF II
200	44,7	53,8	NH ₄ F + TlF II

2°) - Le diagramme polythermique

Les isothermes tracées précédemment sont des coupes du diagramme polythermique perpendiculaires à l'axe des températures. En superposant toutes les isothermes, nous obtenons la projection de ce diagramme sur le plan des compositions. Les invariants de chacune des coupes isothermiques effectuées se placent sur des courbes qui sont les projections des courbes spatiales, intersection de deux nappes du diagramme. Ces courbes séparent les domaines correspondant chacun à une espèce chimique bien définie. Elles se rencontrent en des points triples, projection des points d'intersection de trois nappes du diagramme polythermique. Ce sont des points de triple saturation où une solution est en équilibre avec trois solides. La pression étant imposée (pression atmosphérique), un tel équilibre à 4 phases correspond à une variance nulle : c'est un invariant ternaire.

a - Projection sur le plan des compositions

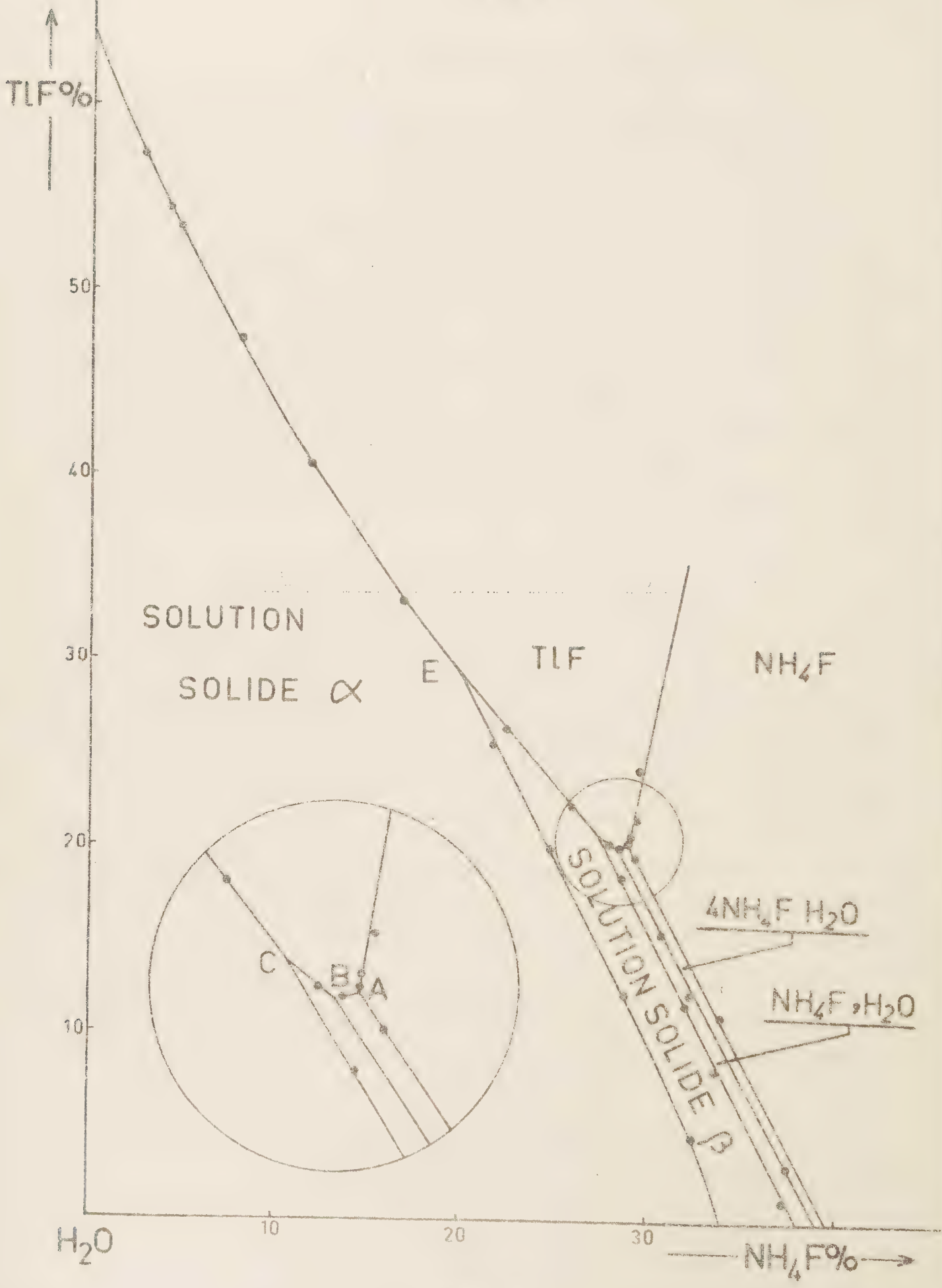
La figure 34 représente la projection du diagramme polythermique sur le plan des compositions. Deux domaines sont très étroits, ce sont ceux du monohydrate NH_4F , H_2O et de l'hydrate $4\text{NH}_4\text{F}$, H_2O . La ligne monovariante correspondant à la coexistence de TlF et NH_4F est arrêtée pour faciliter la représentation pratique vers 0°C environ. Elle se prolonge bien entendu, en réalité, jusqu'à l'eutectique binaire NH_4F - TlF .

Cinq invariants ternaires se manifestent : ce sont quatre points transitoires A, B, C et T et un eutectique E. Ils correspondent chacun à un équilibre à 4 phases : un liquide + 3 solides.

Au point T, on a l'équilibre entre la solution saturée, les deux variétés allotropiques de TlF et le fluorure d'ammonium anhydre, d'où la réaction :



A correspond à l'équilibre entre la solution saturée et les trois solides : NH_4F , TlF I et $4\text{NH}_4\text{F}$, H_2O

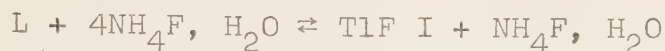


- Figure 51 -

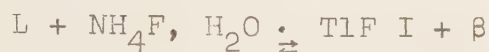
Au point A, on a la réaction :



Au point B, les phases solides sont TlF anhydre et les 2 hydrates du fluorure d'ammonium d'où l'équilibre :



Au point C, l'hydrate $\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$ disparaît au profit de la solution solide β :



Enfin, l'eutectique ternaire E, situé le plus bas en température fait intervenir les deux solutions solides α et β ainsi que TlF :

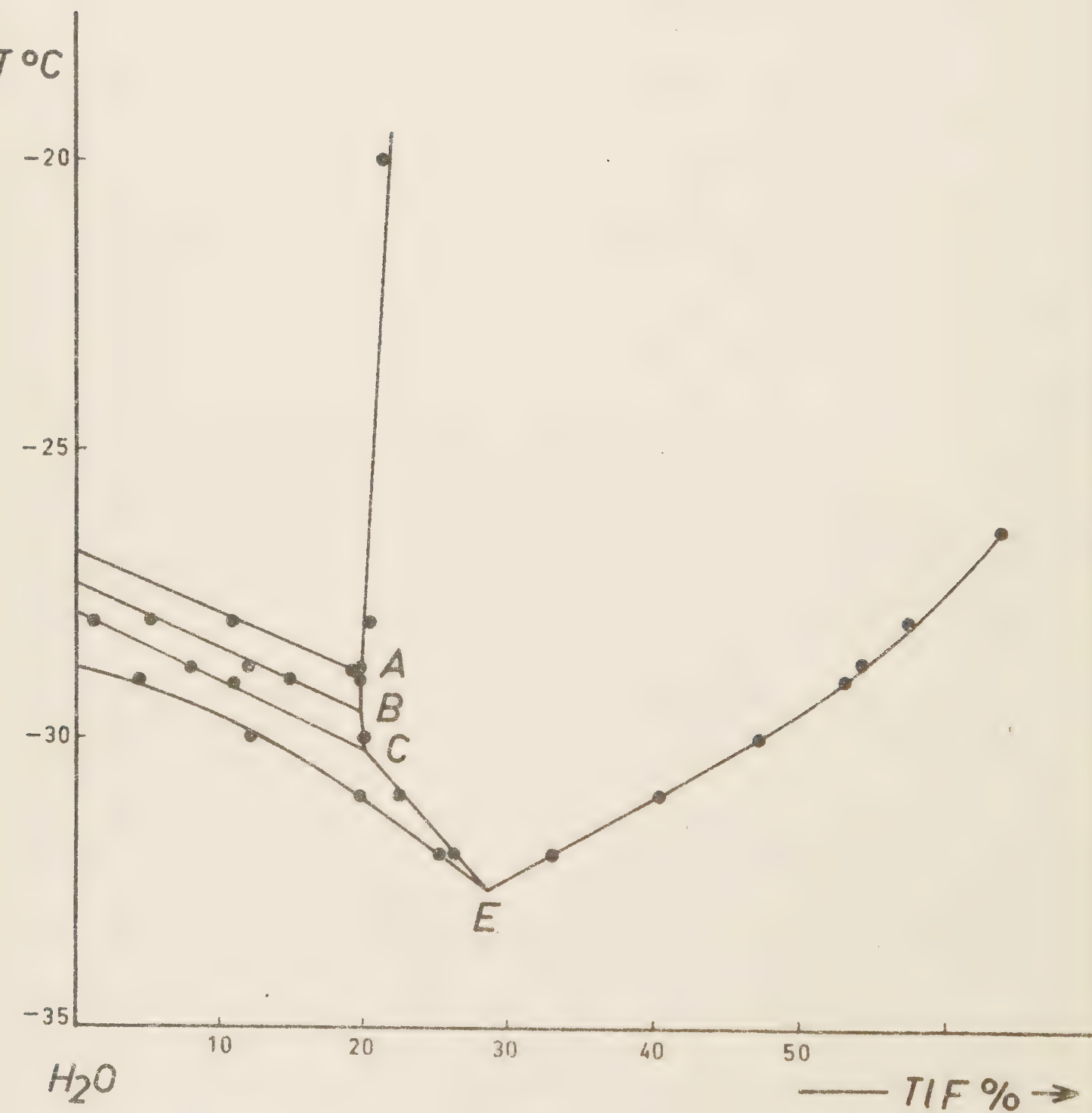


b - Projection sur le plan température-composition en TlF

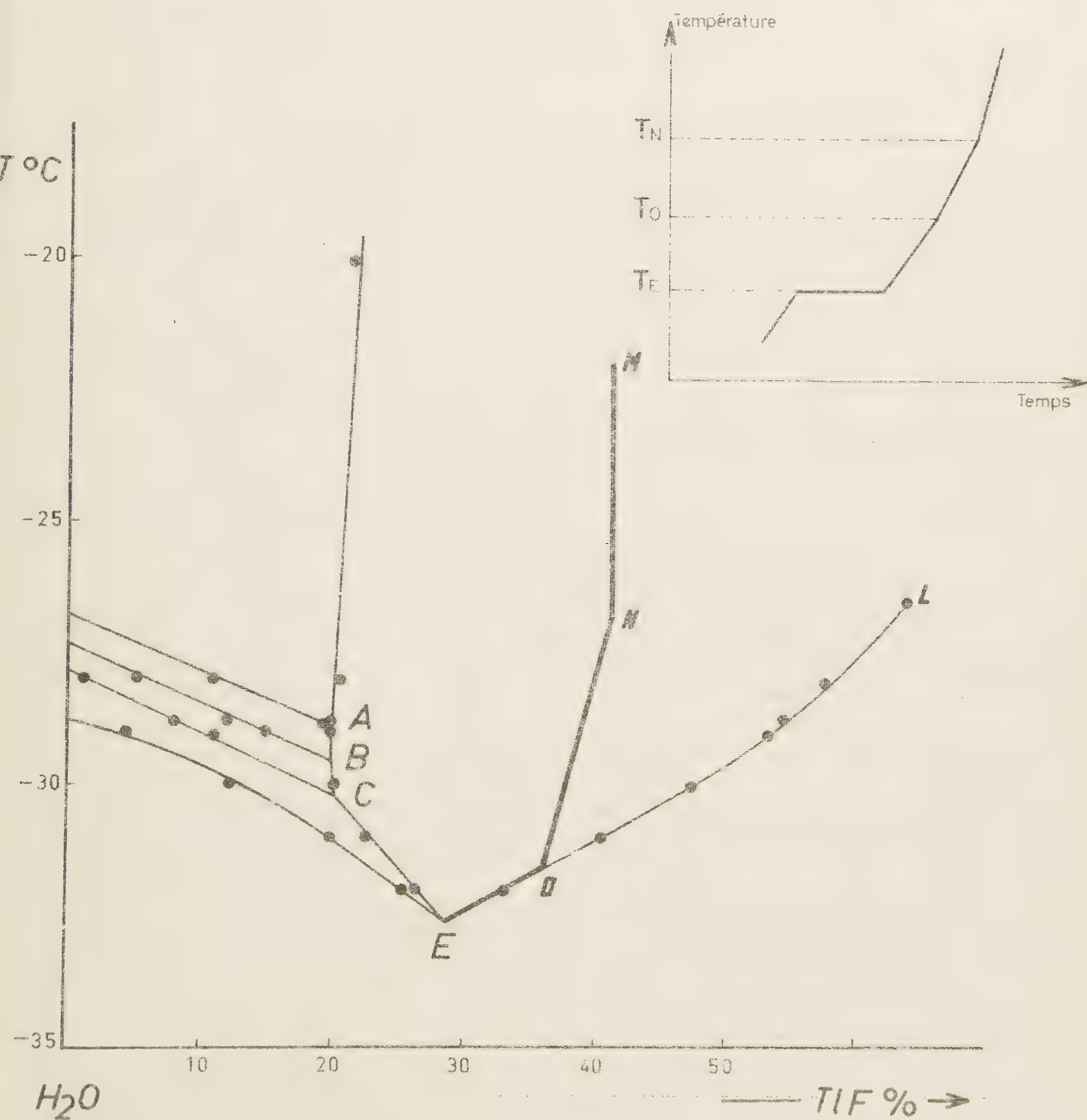
La projection du diagramme sur le plan des compositions permet de préciser les coordonnées des invariants en composition. Il reste, pour les déterminer complètement à fixer leur température. Pour cela, nous effectuons une projection sur le plan composition en TlF-température. Elle est représentée figure 35.

Cette représentation limitée au domaine qui nous intéresse, c'est à dire à celui des invariants, permet de déterminer graphiquement la température des différents points triples du diagramme.

Des mesures d'analyse thermique sous agitation avec le dispositif décrit au chapitre I nous ont permis de préciser la température de ces invariants ternaires. Prenons un exemple simple : la détermination de la température de l'eutectique ternaire E. Soit un mélange dont la composition globale est représentée par M et situé à la verticale du domaine de TlF. Nous supposons que nous refroidissons le mélange et nous suivrons le cheminement en projection sur le plan température-composition en TlF (figure 36). Il y a tout d'abord refroidissement du liquide à composition constante. Au point N,



- Figure 35 -



- Figure 36 -

température T_N , on perce la nappe de TlF et il y a apparition des premiers cristaux du fluorure de thallium. La variance du système diminue d'une unité et la courbe d'analyse thermique présente une première brisure.

Le refroidissement se poursuit, la composition du liquide se déplace, il y a appauvrissement en TlF de la solution.

Au point O, une nouvelle phase se manifeste : des cristaux de la solution α (glace- NH_4F) et la courbe d'analyse thermique présente une nouvelle brisure. Le point représentatif du liquide se déplace alors le long de la courbe monovariante LE séparant les nappes du fluorure thalleux et de la solution solide α .

Au point E, on observe un palier correspondant à l'apparition d'une troisième phase : la solution solide β . Tout le liquide disparaît au profit des trois solides : fluorure de thallium, solution solide α , solution solide β .

TABLEAU XXV
INVARIANTS TERNAIRES $\text{NH}_4\text{F-TlF-H}_2\text{O}$

	T°C	Nature	Composition	Réaction
T	+82	Transi- toire	% NH_4F 32 % TlF 34	$\text{L} + \text{TlF I} \rightleftharpoons \text{TlF II} + \text{NH}_4\text{F}$
A	-28,9	"	% NH_4F 29,2 % TlF 20,0	$\text{L} + \text{NH}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{TlF I} + 4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
B	-29,5	"	% NH_4F 26,5 % TlF 20,2	$\text{L} + 4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TlFI} + \text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
C	-30,2	"	% NH_4F 27,5 % TlF 20,4	$\text{L} + \text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TlF I} + \beta$
E	-32,6	Eutectique	% NH_4F 20,0 % TlF 28,6	

Au-delà, on a le refroidissement des trois solides en équilibre.

Les courbes d'échauffement ou de refroidissement de mélanges convenablement choisis permettent ainsi de préciser la température des invariants ternaires.

c - Le diagramme polythermique dans l'espace

La figure 37 est une vue perspective du diagramme polythermique. Elle est limitée vers le haut par l'isotherme 50°C. Bien entendu, les deux nappes du fluorure de thallium et du fluorure d'ammonium se poursuivent vers le haut jusqu'à la fusion des deux sels. La ligne monovariante qui les sépare, elle, rejoint l'eutectique binaire $\text{NH}_4\text{F}-\text{TlF}$.

L'échelle des températures a été volontairement déformée pour éviter que les nappes des hydrates du fluorure d'ammonium ne disparaissent complètement. Nous n'avons conservé que la proportionnalité dans les dimensions des domaines.

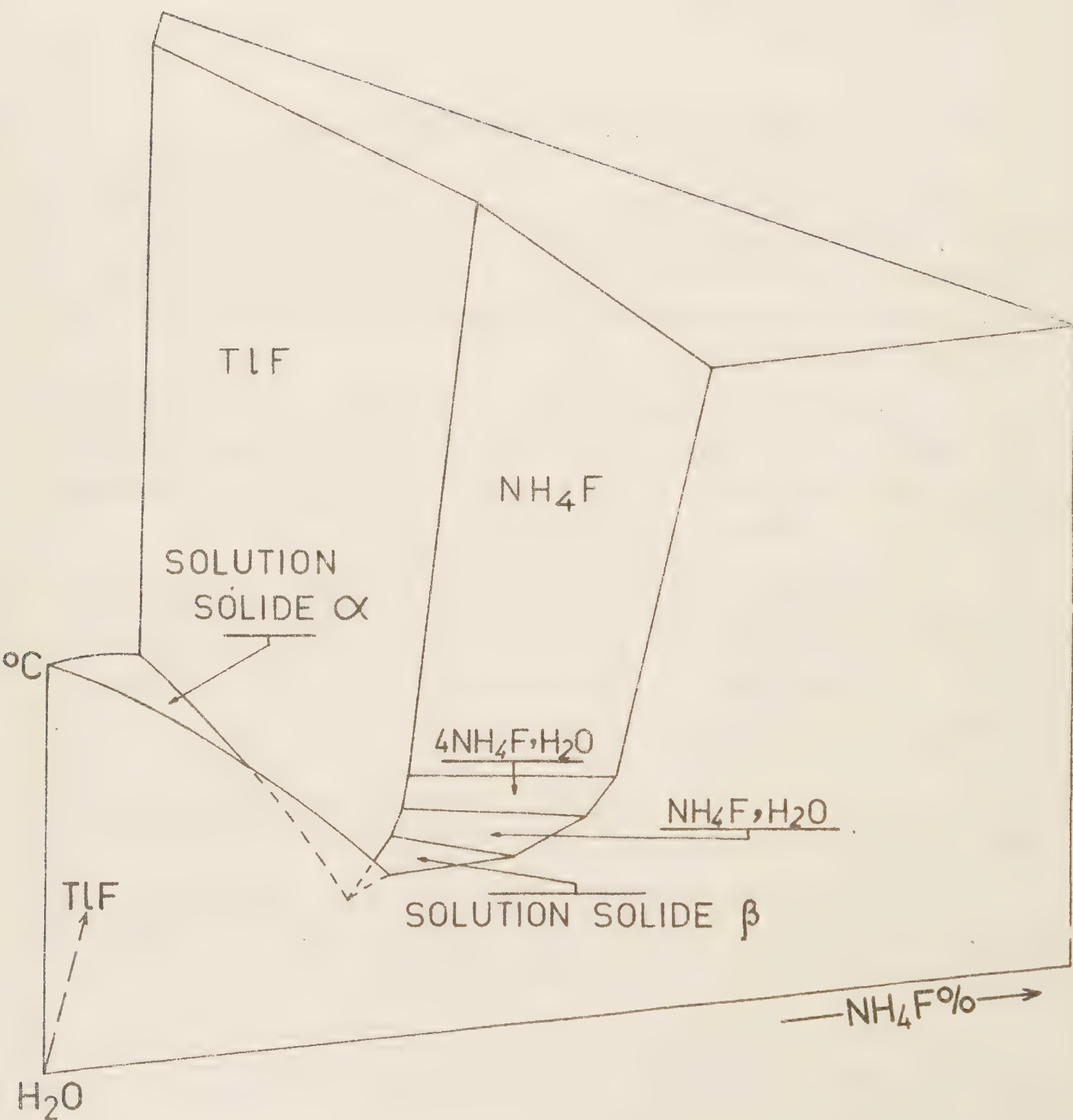
Six nappes correspondant chacune au domaine d'existence d'une phase solide pure sont ainsi mises en évidence.

Les deux nappes les plus étendues sont celles du fluorure d'ammonium et du fluorure de thallium.

Le domaine de la solution solide α est séparé de celui du fluorure thalleux par une ligne monovariante assez importante.

Les deux nappes des hydrates du fluorure d'ammonium : $4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$ se manifestent par deux bandes très étroites qui viennent se placer à la suite du domaine du fluorure d'ammonium.

Enfin, la nappe de la solution solide β se présente sous forme d'un quadrilatère gauche qui vient s'encastrent entre les domaines de la solution solide α , du fluorure de thallium et du monohydrate du fluorure d'ammonium.



- Figure 37 -

C H A P I T R E I V

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES PHASES EN EQUILIBRE

A - GENERALITES

La condition générale d'équilibre entre deux phases s'obtient en écrivant que les potentiels chimiques d'un constituant quelconque du système sont égaux dans tout le domaine de coexistence des deux phases.

Dans un système binaire, dans le cas d'un équilibre liquide-solide, cette condition s'écrit :

$$(I) \quad d\mu_i^l = d\mu_i^s$$

en développant les potentiels chimiques, on obtient :

$$(II) \quad d\log \gamma_i^l x_i - d\log \gamma_i^s y_i = - \frac{\Delta v_i^+}{R T} dP - \frac{\Delta h_i^+}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

où x_i est la fraction molaire de i dans le liquide, y_i , celle de i dans le solide ; γ_i^l et γ_i^s sont les coefficients d'activité dans les deux phases en équilibre ;

$$\Delta v_i^+ = v_i^{+l} - v_i^{+s}$$

et
$$\Delta h_i^+ = h_i^{+l} - h_i^{+s}$$

représentent la variation de volume et la variation d'enthalpie au cours du changement de phase, lorsque i est dans un état de référence arbitrairement choisi.

Cas des systèmes étudiés

Les systèmes étudiés dans le présent mémoire sont les binaires $TlF-H_2O$, NH_4F-H_2O et $TlF-NH_4F$. L'exploitation thermodynamique n'est effectuée que pour les phases terminales : glace, TlF ou NH_4F .

Dans le cas des deux premiers binaires, le choix d'un état de référence est simple : c'est le constituant pur : eau ou sel. Dans le système $TlF-NH_4F$, ce choix pose pour les ions F^- , dont la concen-

tration est constante dans toute l'étendue du diagramme, un problème qu'il est possible d'éviter en remplaçant Δv_i^+ et Δh_i^+ , dans (II) par les enthalpies de changement de phase des constituants NH_4F et TlF .

Les enthalpies et les volumes de changement de phase se définissent différemment suivant que l'on considère le passage d'une mole de solide vers le liquide ou d'une mole de liquide vers le solide.

Passage d'une mole de solide vers le liquide :

$$(III) \quad \Delta \bar{H}_f = \sum_i y_i \Delta \bar{h}_i \quad \Delta \bar{V}_f = \sum_i y_i \Delta \bar{v}_i$$

Passage d'une mole de liquide vers le solide :

$$(IV) \quad \Delta \bar{H}_c = \sum_i x_i \Delta \bar{h}_i \quad \Delta \bar{V}_c = \sum_i x_i \Delta \bar{v}_i$$

avec :

$$(V) \quad \Delta \bar{h}_i = \Delta h_i^+ + R \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \text{Log} \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s}$$

$$(VI) \quad \Delta \bar{v}_i = \Delta v_i^+ + RT \frac{\partial}{\partial P} \text{Log} \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s}$$

en remplaçant dans (II) :

$$(VII) \quad d \text{Log} \frac{x_i}{y_i} = \frac{-\Delta \bar{v}_i}{R T} dP - \frac{\Delta \bar{h}_i}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial x} \text{Log} \gamma_i^l dx + \frac{\partial}{\partial y} \text{Log} \gamma_i^s dy$$

en tenant compte de la relation de GIBBS-DUHEM, dans chacune des phases en équilibre, à température et pression constantes :

$$(VIII) \quad \sum_i y_i \frac{\partial \text{Log} \gamma_i^s}{\partial y_i} = 0 \quad \sum_i x_i \frac{\partial \text{Log} \gamma_i^l}{\partial x_i} = 0$$

on obtient finalement l'équation du liquidus et du solidus :

$$(IX) \quad \sum_i y_i d\text{Log} x_i = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta \bar{V}_f}{R T} dP - \sum_i y_i \frac{\partial \text{Log} \gamma_i^l}{\partial x} dx$$

$$(X) \quad \sum_i x_i d\text{Log} y_i = - \frac{\Delta \bar{H}_c}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta \bar{V}_c}{R T} dP - \sum_i x_i \frac{\partial \text{Log} \gamma_i^s}{\partial y} dy$$

Il n'est pas possible d'exploiter les formules (II)(IX) et (X) si on ne fait pas d'hypothèses simplificatrices.

Dans la suite de ce travail, nous supposons que :

- les électrolytes sont totalement dissociés,
- les ions ne sont pas solvatés.

Pour simplifier les formules, nous adopterons les notations :

$$(XI) \quad \Phi = \sum_i y_i \text{Log} x_i \quad \Psi = \sum_i x_i \text{Log} y_i$$

Dans ces conditions, ces quantités s'expriment de façon simple en fonction des compositions globales des phases en équilibre :

Systèmes TlF-H₂O et NH₄F-H₂O

x et y sont les fractions molaires globales du sel dans le liquide et dans le solide :

$$(XII) \quad x_{H_2O} = \frac{1-x}{1+x} \quad x_{M^+} = x_{F^-} = \frac{x}{1+x}$$

$$(XIII) \quad y_{H_2O} = \frac{1-y}{1+y} \quad y_{M^+} = y_{F^-} = \frac{y}{1+y}$$

$$(XIV) \quad \Phi = \frac{1-y}{1+y} \text{Log} \frac{1-x}{1+x} + \frac{2y}{1+y} \text{Log} \frac{x}{1+x}$$

$$(XV) \quad \Psi = \frac{1-x}{1+x} \text{Log} \frac{1-y}{1+y} + \frac{2x}{1+x} \text{Log} \frac{y}{1+y}$$

Si les phases terminales sont stoechiométriques, pour la branche de glace $y = 0$, $y_{H_2O} = 1$, $y_{M^+} = y_{F^-} = 0$, la relation (XIV) peut s'écrire :

$$\Phi_{y=0} = \text{Log} \frac{1-x}{1+x}$$

et l'équation (IX) se réduit à :

$$(XVI) \quad d\Phi_{y=0} = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta \bar{V}_f}{R T} dP - \frac{\partial \text{Log} \gamma_{H_2O}^1}{\partial x} dx$$

avec $\Delta \bar{H}_f = \Delta H_{H_2O}$ $\Delta \bar{V}_f = \Delta V_{H_2O}$

pour respectivement la variation d'enthalpie et de volume molaire de l'eau pure.

Pour les branches de sel, $y = 1$, $y_{H_2O} = 0$, $y_{M^+} = y_{F^-} = \frac{1}{2}$

$$\Phi_{y=1} = \text{Log} \frac{x}{1+x}$$

L'équation (IX) devient :

$$(XVII) \quad d\Phi_{y=1} = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta \bar{V}_f}{R T} dP - \frac{\partial \text{Log} \Gamma^1}{\partial x} dx$$

avec $\Delta \bar{H}_f = \frac{1}{2} \Delta \bar{h}_{M^+} + \frac{1}{2} \Delta \bar{h}_{F^-}$ variation de l'enthalpie de fusion d'une mole de sel

$\Delta \bar{V}_f = \frac{1}{2} \Delta \bar{v}_{M^+} + \frac{1}{2} \Delta \bar{v}_{F^-}$ variation du volume au cours de la fusion d'une mole de sel

$\Gamma^1 = \sqrt{\gamma_{M^+}^1 \gamma_{F^-}^1}$ coefficient d'activité moyen du sel

Système NH_4F-TlF

En appelant x et y les fractions molaires globales de TlF dans le liquide et dans le solide :

$$x_{F^-} = \frac{1}{2} \quad x_{Tl^+} = \frac{x}{2} \quad x_{NH_4^+} = \frac{1-x}{2}$$

$$y_{F^-} = \frac{1}{2} \quad y_{Tl^+} = \frac{y}{2} \quad y_{NH_4^+} = \frac{1-y}{2}$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \text{Log} \frac{1}{2} + \frac{y}{2} \text{Log} \frac{x}{2} + \frac{1-y}{2} \text{Log} \frac{1-x}{2}$$

$$\Psi = \frac{1}{2} \text{Log} \frac{1}{2} + \frac{x}{2} \text{Log} \frac{y}{2} + \frac{1-x}{2} \text{Log} \frac{1-y}{2}$$

Si les phases terminales sont stoechiométriques, on a pour la branche de NH_4F :

$$y = 0, \quad y_{NH_4^+} = y_{F^-} = \frac{1}{2}, \quad y_{Tl^+} = 0$$

$$\Phi_{y=0} = \frac{1}{2} \text{Log} \frac{1-x}{2}$$

La relation (IX) s'écrit :

$$(XVIII) \quad d\Phi_{y=0} = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta \bar{V}_f}{R T} dP - \frac{\partial \text{Log} \Gamma_{NH_4F}^1}{\partial x} dx$$

pour la branche de TlF :

$$y = 1, \quad y_{NH_4^+} = 0, \quad y_{Tl^+} = y_{F^-} = \frac{1}{2}$$

$$\Phi_{y=1} = \frac{1}{2} \text{Log} \frac{x}{2}$$

et la relation (IX) prend la même forme que (XVII).

B - EXPLOITATION THERMODYNAMIQUE D'UN DIAGRAMME

Les diagrammes d'équilibre sont étudiés expérimentalement soit à pression constante, soit à température constante ; nous procéderons de même pour l'exploitation thermodynamique des systèmes, envisageant les mesures isobares et les mesures isothermes, séparément.

1°) - Mesures isobares

On trace les courbes expérimentales exprimant $\Phi_{y=0}$ et $\Phi_{y=1}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Si la phase solide en équilibre avec le liquide est stoechiométrique, les courbes ont pour équation :

$$(XIX) \quad d\Phi_{y=0} = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\partial \text{Log} \gamma^1}{\partial x} dx$$

$$(XX) \quad d\Phi_{y=1} = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\partial \text{Log} \Gamma^1}{\partial x} dx$$

La pente en un point quelconque $p = \frac{d\Phi}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$ est liée à $\Delta \bar{H}_f$ par :

$$(XXI) \quad \Delta \bar{H}_f = R \cdot p \left[1 + \frac{\partial \text{Log} \Gamma}{\partial x} \middle/ \frac{d\Phi}{dx} \right]$$

La dérivée partielle $\frac{\partial \text{Log} \Gamma}{\partial x}$ s'annule à la composition du corps pur et la pente devient égale, au facteur R près, à l'enthalpie de fusion de ce corps.

* Si l'enthalpie de fusion du constituant pur est connue, une mesure de la pente limite permet donc de vérifier si la phase considérée est stoechiométrique. Dans ce cas, une comparaison de la courbe $\Phi = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et des équations (XIX), (XX) et (XXI) permet de calculer Γ et les grandeurs d'excès. Lorsque la phase n'est pas stoechiométrique, il est cependant possible de calculer le solidus, à partir du liquidus, au moyen de la formule (IX) lorsqu'on connaît les activités en solution.

* Si l'enthalpie des constituants purs n'est pas connue, elle pourra être calculée si on connaît simultanément le liquidus et le solidus du système.

2°) - Mesures isothermes

Une exploitation analogue à la précédente peut être menée en traçant les courbes expérimentales exprimant $\Phi_{y=0}$ et $\Phi_{y=1}$ en fonction de P.

Si la phase solide en équilibre est stoechiométrique, les courbes ont pour équation :

$$(XXII) \quad d\Phi_{y=0} = - \frac{\Delta \bar{V}_f}{R T} dP - \frac{\partial \text{Log} \gamma^1}{\partial x} dx$$

$$(XXIII) \quad d\Phi_{y=1} = - \frac{\Delta \bar{V}_f}{R T} dP - \frac{\partial \text{Log} \Gamma^1}{\partial x} dx$$

De même que pour l'étude isobare, la pente en un point quelconque $\pi = \frac{d\Phi}{dP}$ est liée à $\Delta \bar{V}_f$ par :

$$\Delta \bar{V}_f = - RT \pi \left[1 + \frac{\partial \text{Log} \Gamma}{\partial x} \middle/ \frac{d\Phi}{dx} \right]$$

A la composition du corps pur, la pente devient égale à la variation de volume molaire de ce corps à un coefficient près.

C - APPLICATION A L'ETUDE DE NOS SYSTEMES

Pour une exploitation thermodynamique plus efficace de nos systèmes, nous avons été conduits à effectuer des mesures complémentaires liées directement aux fonctions thermodynamiques. C'est ainsi que nous avons fait appel à la calorimétrie qui fournit les enthalpies de fusion ou de dissolution et à la tonométrie qui permet de calculer directement les coefficients d'activité moyens.

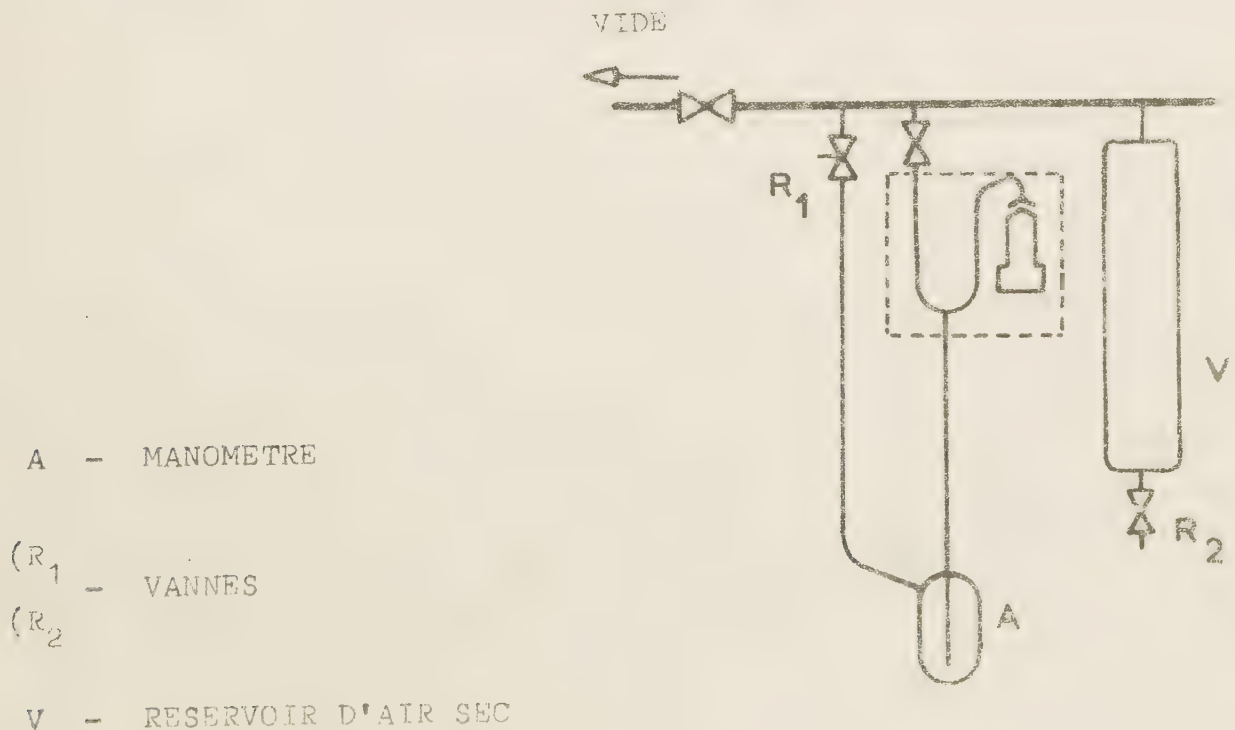
1°) - Dispositifs expérimentaux

a - Tension de vapeur

On étudie, à température constante, la tension de vapeur à l'équilibre de différents mélanges. La courbe pression-composition présente une série de brisures correspondant à des changements de phases ou à des paliers.

Les techniques employées ont été décrites par BOINON (75). Pour notre part, nous avons utilisé un isoténiscope schématisé sur la figure 38.

Le mélange, placé dans le tube laboratoire, est trempé dans l'air liquide. On fait le vide dans l'appareil puis on isole le tube laboratoire et on laisse revenir à la température ambiante. Cette opération est effectuée plusieurs fois de suite de manière à assurer un bon dégazage. L'échantillon est alors porté à la température de mesure et mis en communication avec le manomètre.



Nous avons ainsi effectué à 36°C des mesures de tension de vapeur pour toute une série de mélanges $\text{TlF-H}_2\text{O}$.

b - Calorimétrie

Deux types de mesures ont été effectués. D'une part, nous avons cherché à atteindre l'enthalpie de fusion et dissociation et, d'autre part, l'enthalpie de dissolution des sels étudiés.

α - Enthalpie de fusion

Des mesures d'enthalpie de fusion de TlF ont été entreprises (Laboratoire du Professeur BOUSQUET, Chimie minérale, INSA Villeurbanne), en utilisant le dispositif d'analyse enthalpique différentielle mis au point par EYRAUD et RICHARD (76). Ce calorimètre, réalisé en alumine frittée, comporte une pile constituée par des thermocouples (platine-platine rhodié) en série. La valeur de la force électromotrice qui traverse les thermocouples est enregistrée en fonction du temps. L'aire de la courbe obtenue au moment de la fusion est proportionnelle à l'énergie mise en jeu.

L'échantillon est enfermé à l'intérieur d'un tube d'argent et les étalonnages ont été effectués avec du plomb qui présente l'avantage de fondre à la même température que TlF à 0,5°C près.

β - Enthalpie de dissolution

Les mesures ont porté sur NH_4F et TlF et ont été faites avec deux types de calorimètres différents :

- un calorimètre adiabatique LKB 8700 (77), composé d'un bain dont la température est stabilisée à 0,001°C. Ce bain reçoit, selon la nature de la mesure différentes têtes calorimétriques. Pour les mesures des chaleurs de réaction en solution, la cellule calorimétrique est essentiellement composée d'un réacteur en verre pyrex qui contient un élément thermométrique constitué par une thermistance de 2000 Ω et un élément chauffant. Elle reçoit, selon son axe, une tige munie d'un agitateur en or et d'un support d'ampoule. La tige est

susceptible d'être animée d'un mouvement de rotation. L'ampoule, contenant l'échantillon et fixée sur l'agitateur, peut être brisée sur la pointe d'un saphir fixé axialement au fond du réacteur. Cette opération peut être effectuée automatiquement grâce à un électroaimant.

. Un calorimètre à flux CRMT (SETARAM). Son principe est la mesure du flux de chaleur dégagé ou absorbé par une réaction suivant le principe développé par CALVET.

Il comprend deux parties :

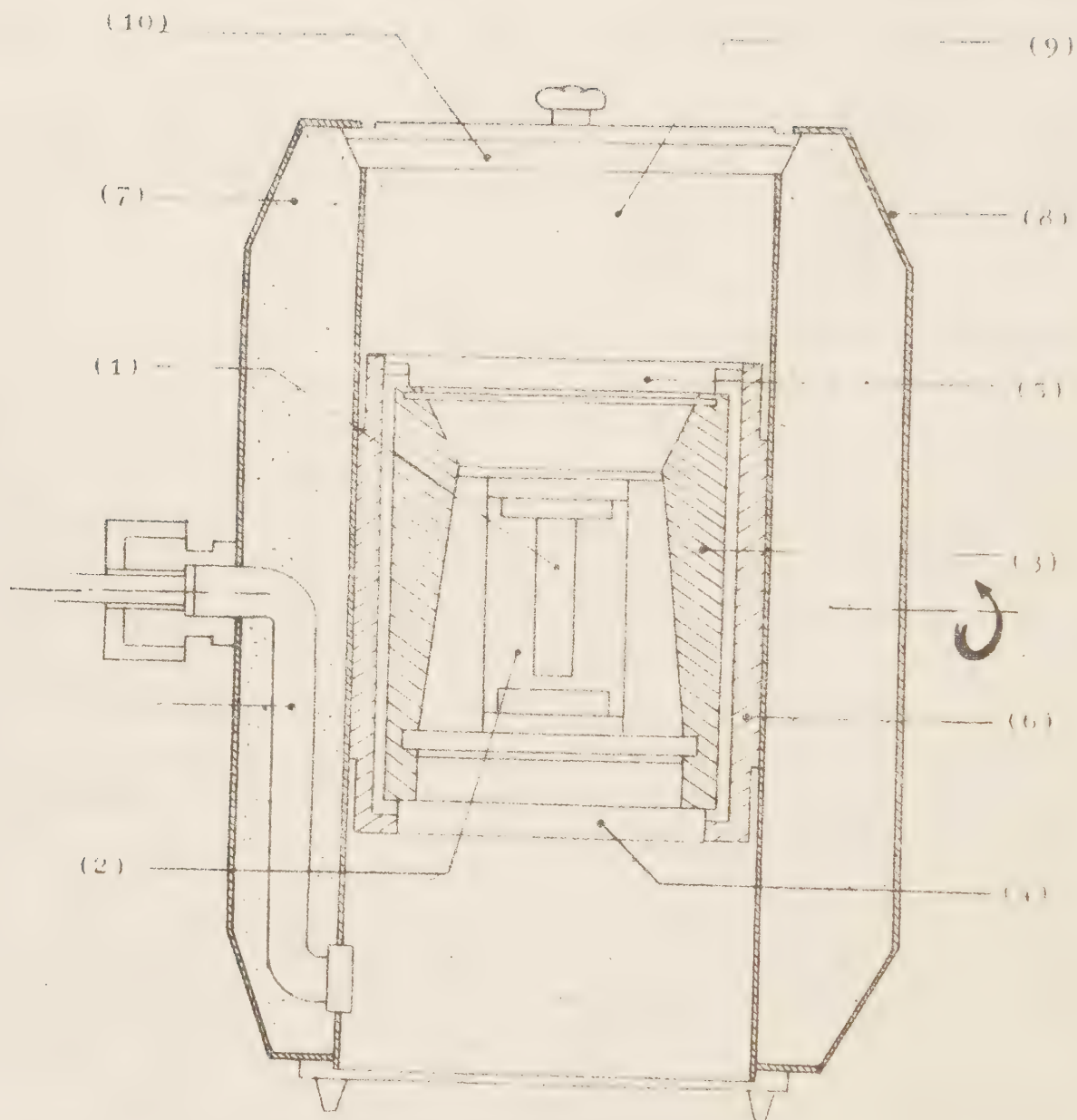
- le calorimètre proprement dit,
- le coffret de commande.

Le calorimètre proprement dit comporte (figure 39) :

- une pile fluxmétrique constituée par un assemblage de lames porte couple rayonnant autour de la douille laboratoire ;
- la douille laboratoire est un tube mince métallique placé dans l'axe de l'enceinte calorimétrique ;
- une enceinte thermostatique qui contient une résistance chauffante et une sonde à résistance reliées à un dispositif de régulation de température. Une sonde supplémentaire permet de connaître la température de l'enceinte donnée par la régulation.

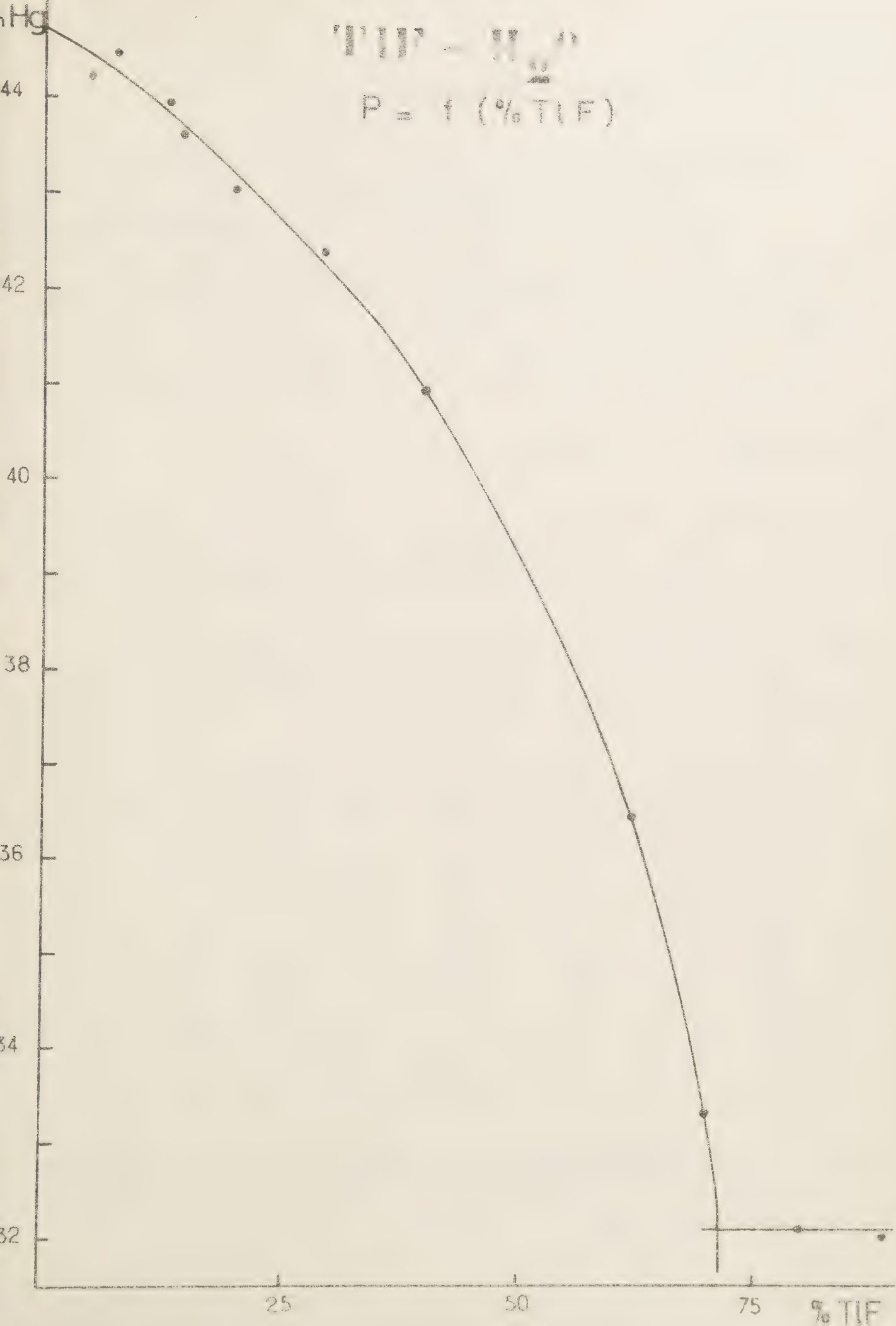
Le coffret de commande possède en plus du dispositif de régulation un mécanisme d'agitation qui permet la rotation du calorimètre autour d'un axe perpendiculaire à l'axe du calorimètre lui-même.

La douille utilisée de type 100 cm³ est un tube métallique fermé aux deux extrémités par des bouchons munis de clips. Elle comporte deux compartiments séparés par un opercule amovible. Au cours du retournement du calorimètre, l'opercule se dégage ce qui amène les deux réactifs en contact, ceux-ci étant préalablement placés dans chacun des compartiments de la douille. Les étalonnages ont été effectués avec du chlorure de potassium et de l'iodate de sodium. Ce dernier étalon a été étudié récemment par JOLY (77).



Calorimètre CRN.

(1): douille calorimétrique, (2): pile thermoélectrique
 (3): bloc calorimétrique, (4) et (5): flasque d'assemblage,
 (6): anneau support, (7): isolant, (8): cuve, (9): bloc
 isolant thermique amovible, (10): couvercle à verrou,
 (11): gaine passe fils.



2°) - Résultats expérimentaux

a - Système TlF-H₂O

α - Tension de vapeur des solutions

Les mesures ont été effectuées à 36°C pour des concentrations comprises entre 0 et 90 g de sel pour 100 g de solution. Les résultats sont présentés dans la figure 40 et le tableau XXVI. Le coefficient d'activité de l'eau :

$$\gamma_{H_2O} = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{1+x}{1-x}$$

s'en déduit (tableau XXVI).

TABLEAU XXVI

SYSTEME TlF-H₂O : MESURES DE TENSION DE VAPEUR

% Pondéraux TlF	Pression mm de Hg	γ_{H_2O}
0	44,70	1
4,70	44,26	0,997
7,59	44,51	1,003
10,67	44,03	1,007
14,44	43,69	1,003
19,85	43,09	1,002
28,86	42,47	1,012
39,76	41,06	1,016
49,68	39,24	1,017
60,43	36,48	1,016
69,94	33,32	1,068
79,80	32,10	solution saturée
88,42	31,92	" "

Le coefficient d'activité reste toujours très voisin de l'unité et on peut considérer, dans les calculs, que la solution a un comportement idéal.

β - Branche de glace

La courbe $\Phi_{y=0}(1/T)$ (figure 41) est très tendue et sa pente à l'origine présente un écart très faible avec la pente limite calculée à partir de l'enthalpie de fusion de l'eau pure :

$$\Delta H_{H_2O} = 1429 \text{ cal-mole}^{-1}.$$

Compte tenu des erreurs expérimentales (la courbe de solubilité de la glace a été tracée par analyse thermique), on peut admettre en première approximation que la solution est idéale et que l'eau cristallise à l'état pur. On retrouve les résultats que laissaient prévoir les mesures de tension de vapeur.

γ - Branche de TlF

Nous avons représenté la courbe $\Phi_{y=1}=f(1/T)$ (figure 42). La valeur de l'enthalpie de fusion de TlF calculée à partir de mesures effectuées sur le calorimètre de EYRAUD et RICHARD (76) est de $3,24 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

La tangente théorique à l'origine tracée à partir de cette valeur ne coïncide pas avec la tangente expérimentale, cela nous conduit à supposer l'existence d'une phase terminale non stoechiométrique.

Soit par une méthode graphique (22), soit directement par le calcul en supposant un comportement idéal pour le liquide et le solide :

$$p = \frac{d}{d(\frac{1}{T})} (\text{Log } \frac{x}{1+x})$$

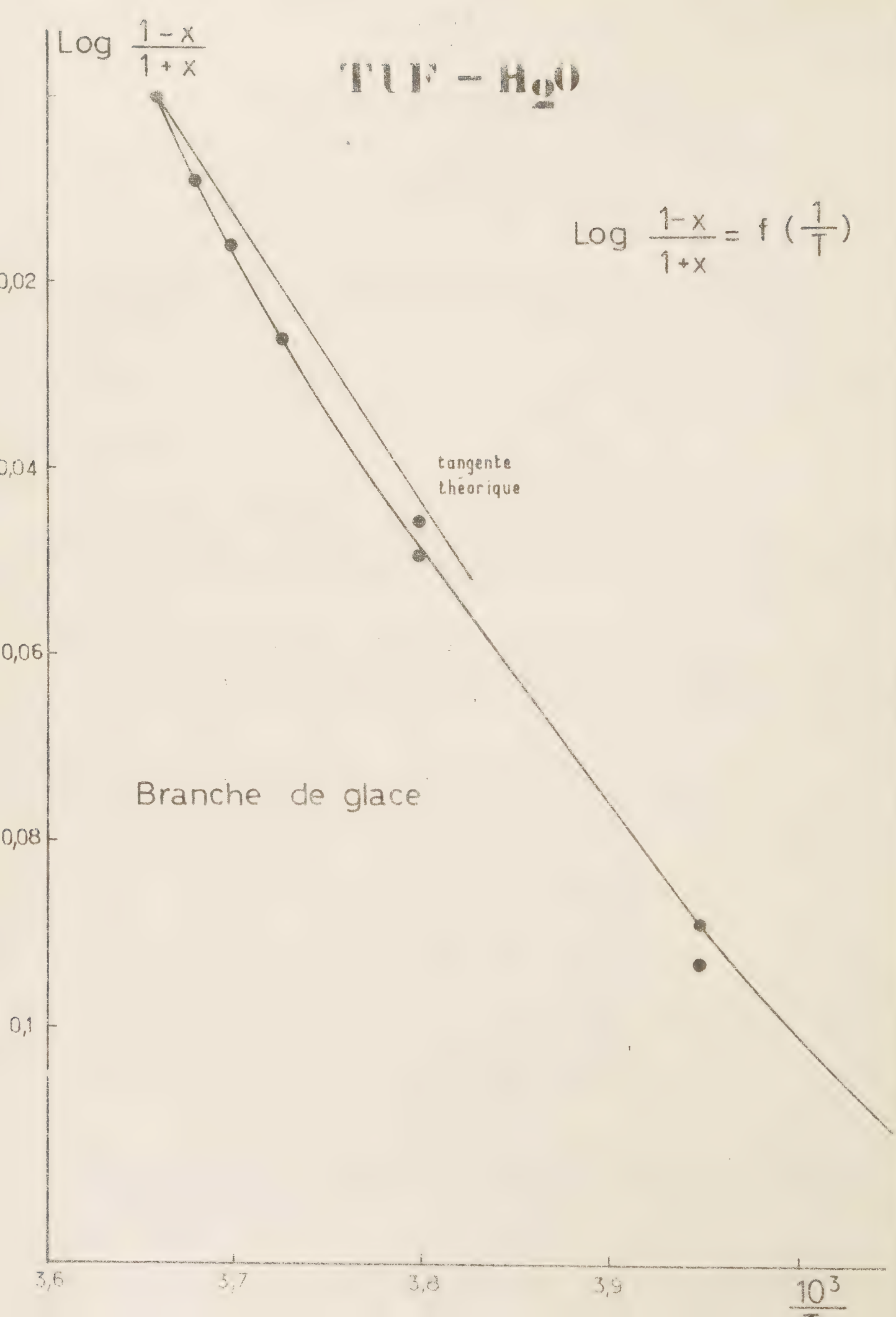
$$\sum_i y_i d\text{Log} x_i = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} d(\frac{1}{T})$$

Ces deux relations conduisent à :

$$y = \frac{2pRx - (1-x)\Delta H_{H_2O}}{2pR + (1-x)(\Delta \bar{H}_{TlF} - \Delta \bar{H}_{H_2O})}$$

Cette relation permet une détermination point par point du solidus.

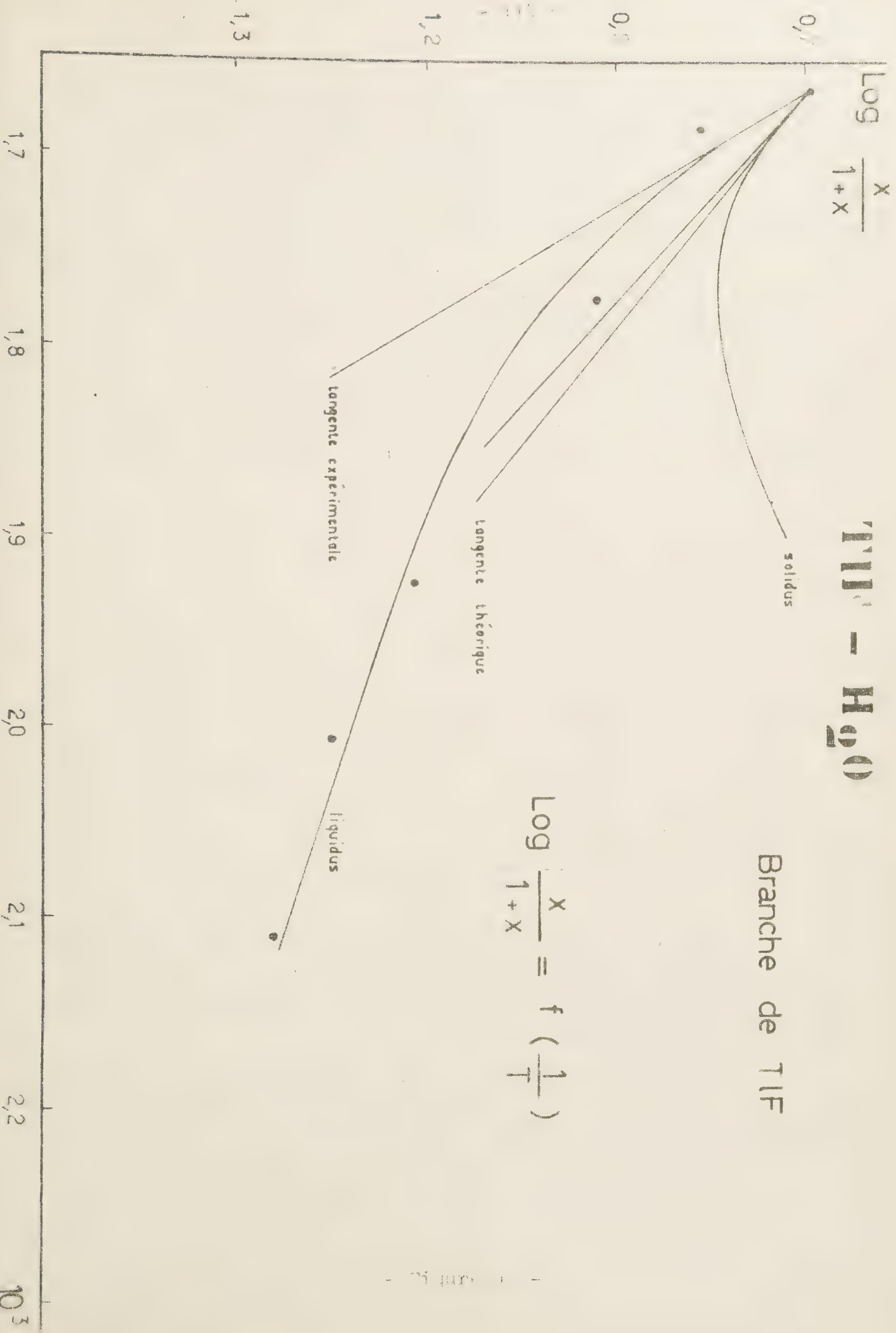
TUF - H₂O



III - H_2O

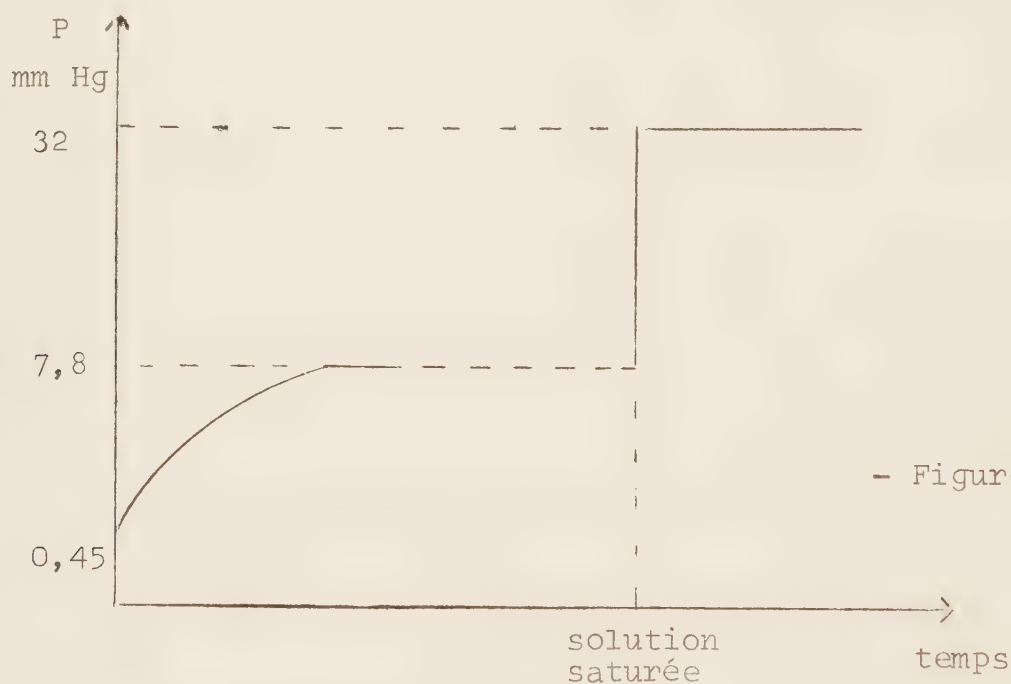
Branche de TIF

$$\text{Log } \frac{x}{1+x} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$



En fait, la courbe tracée coupe la composition $x=1$ vers 200°C , cela implique que l'hypothèse précédente n'est valable que pour un très court domaine de température. D'autre part, la possibilité d'une zone de solution solide terminale a été confirmée par les mesures de tension de vapeur et de calorimétrie.

La tension de vapeur à 36°C du fluorure de thallium séché pendant 48 heures à 300°C et manipulé à l'abri de l'air est de 0,45 mm de mercure. Ce même produit laissé à l'air pendant 1 heure environ a une tension de vapeur de 4,1 mm de mercure. Ainsi la pression croît progressivement de 0,45 à 7,8 mm de mercure (figure 43). Entre ces deux valeurs, l'équilibre est monovariant, à température constante, ce qui est caractéristique d'une phase non stoechiométrique.



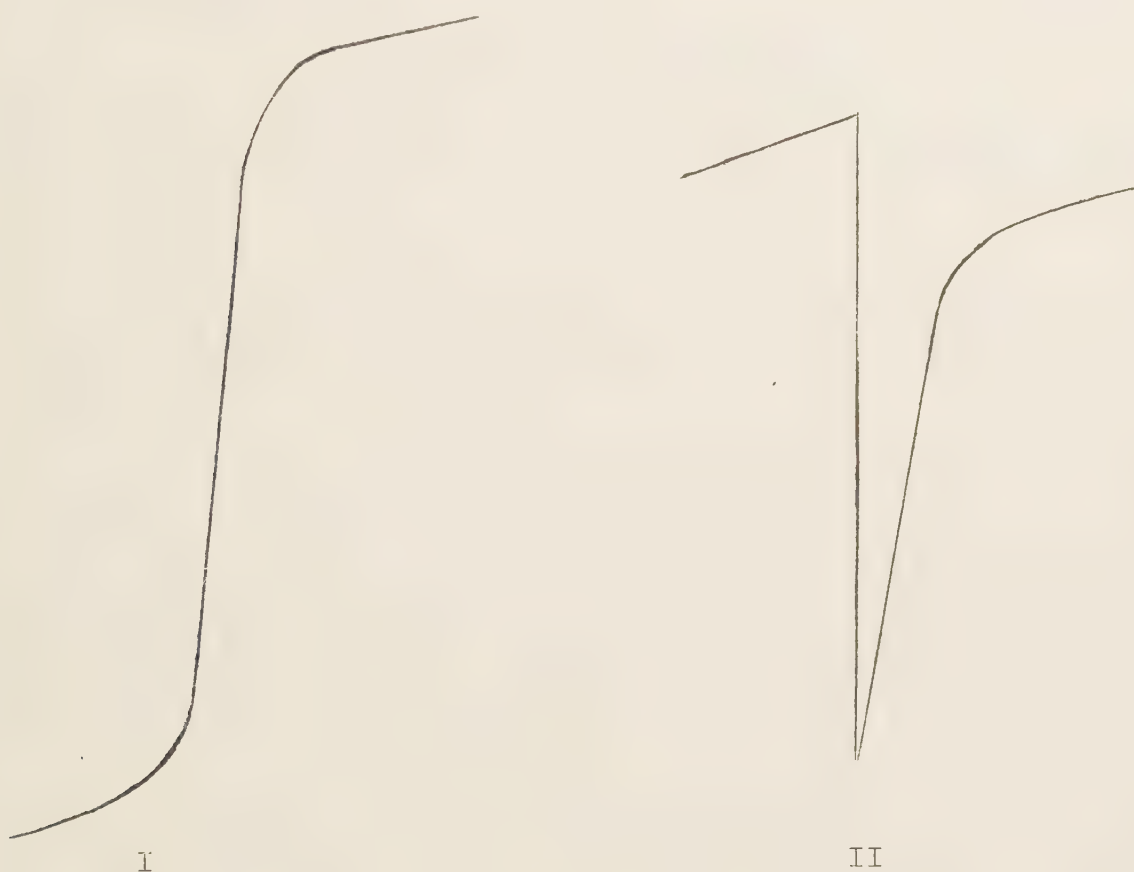
- Figure 43 -

Lorsqu'on rajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir un mélange contenant au moins 1,5 % en poids d'eau, la tension de vapeur atteint la valeur de 32 mm de mercure, soit celle de la solution saturée à cette température.

Il est à noter que la pression minimale 0,45 mm de mercure semble excessive et il faudrait fondre le produit pour arriver à le dessécher complètement.

Enfin, la calorimétrie nous a apporté une dernière confirmation. En effet, nous avons constaté au cours des mesures d'enthalpie de dissolution de TlF dans l'eau que le produit sec se solubilise avec un effet exothermique. Le même produit manipulé à l'air sans précaution a un comportement "calorimétrique" plus complexe : le phénomène est tout d'abord endothermique puis exothermique, l'ensemble étant globalement endothermique.

La figure 44 est un exemple de courbes obtenues avec le calorimètre LKB 8700 avec le produit sec (I) et le produit hydraté (II)



- Figure 44 -

On peut expliquer la courbe II en admettant qu'il y a d'abord solubilité de la partie hydratée du produit et ensuite hydratation de TlF et solubilité de la partie hydratée. Les deux phénomènes se font concurrence et on observe la résultante. De fait, l'interprétation des phénomènes reste une hypothèse de travail.

T °C

TlF - H₂O

300

200

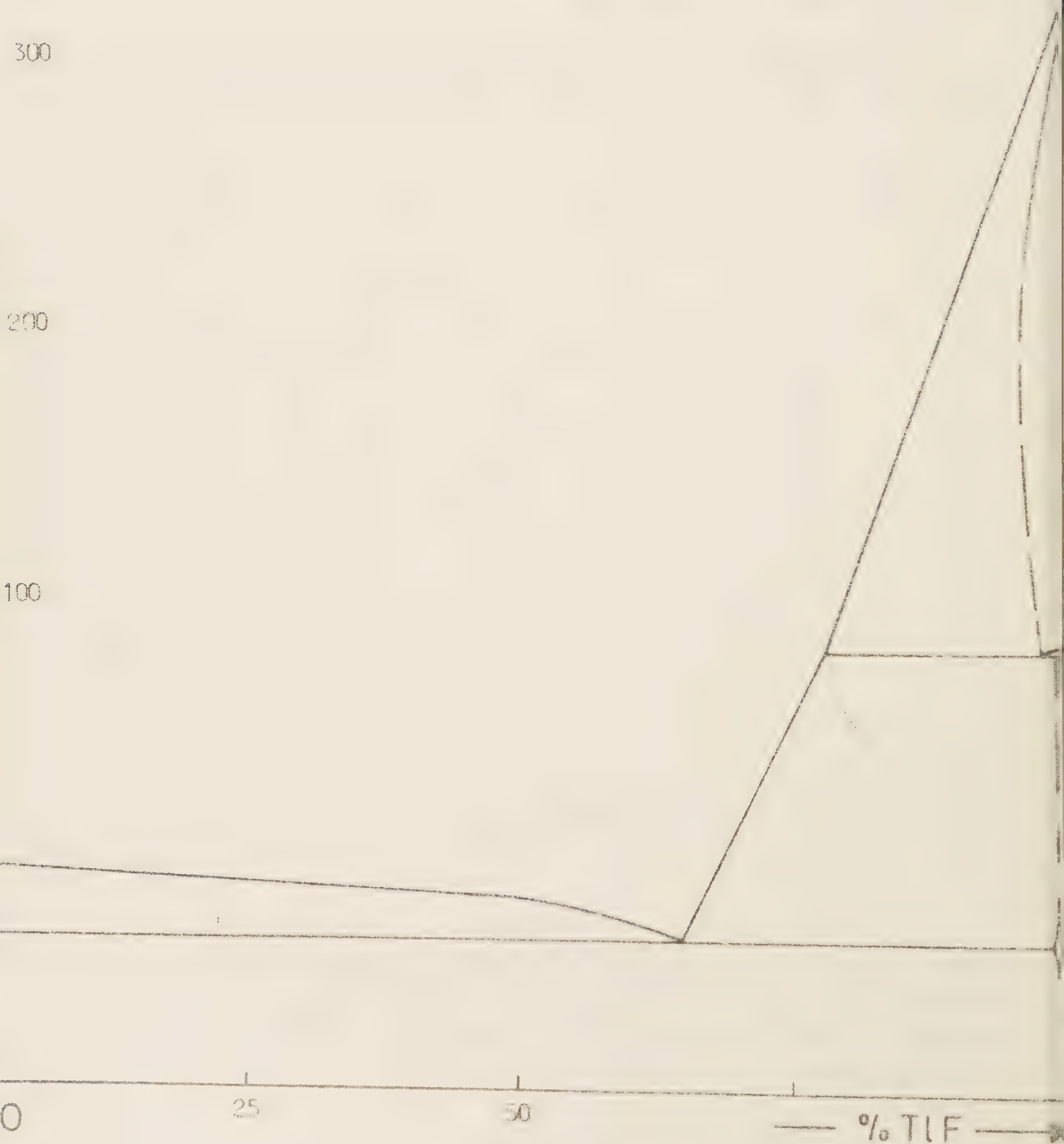
100

0

25

50

% TlF



L'enthalpie de dissolution de 1 mole de TlF dans 1200 moles d'eau a pour valeur $-26 \text{ cal.mole}^{-1}$ pour le produit sec. Ce résultat est inférieur à celui trouvé par CAUNT et BARROW (78) ainsi que CUBICCIOTTI et WITHERS (79) qui est de l'ordre de $0,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$ pour 1 mole de TlF dans 492 moles d'eau.

En conclusion, nous avons modifié le tracé du diagramme des équilibres liquide-solide du système TlF-H₂O, il est représenté figure 45.

b - Système NH₄F-H₂O

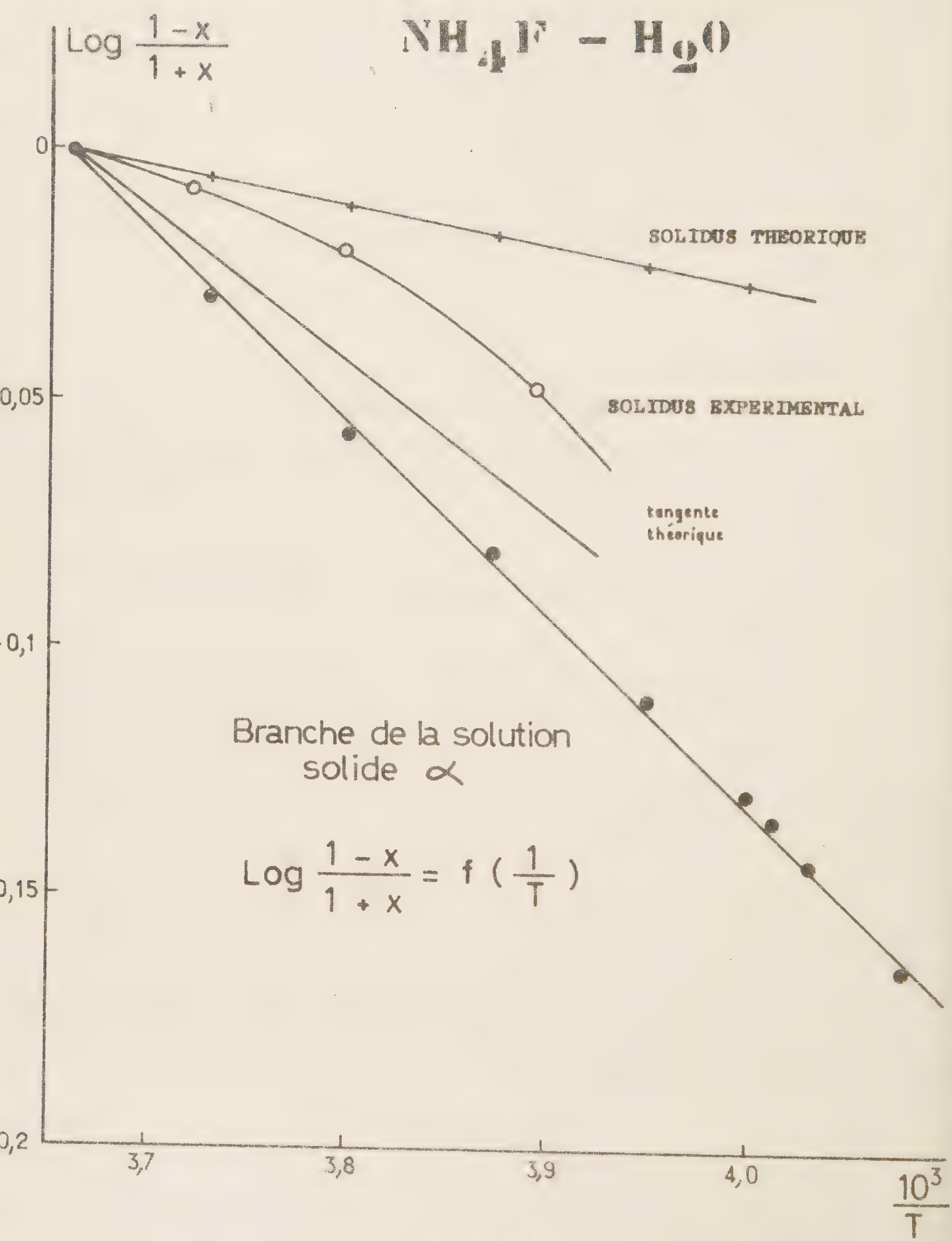
α - Branche de la solution solide α

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le système NH₄F-H₂O présente une zone de solution solide très importante du côté de la glace.

En supposant que le solide et le liquide ont un comportement idéal, nous pouvons déterminer graphiquement (22) la courbe de solidus (figure 45).

La comparaison avec la courbe expérimentale montre que les deux courbes divergent très rapidement ; les phases en équilibre ne sont pas idéales. En se reportant aux relations (IX) et (X) et connaissant la courbe de solidus expérimentale, il est possible de calculer les enthalpies de changement de phase $\Delta \bar{H}_f$ en chaque point et aussi d'atteindre les coefficients d'activité $\gamma_{H_2O}^l$, $\gamma_{H_2O}^s$.

Ces calculs n'ont pas été entrepris car il nous a semblé nécessaire de les relier à des résultats expérimentaux : mesures directes de l'enthalpie de fusion de la solution solide α en fonction de la concentration en NH₄F. Malheureusement, nous ne possédons pas actuellement de dispositifs calorimétriques fonctionnant en dessous de la température ambiante.



- Figure 4 6 -

β - Branche de NH_4F

Nous avons représenté figure 47 la courbe :

$$\Phi_{y=1} = \text{Log} \frac{x}{1+x} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Du fait de la dissociation thermique du fluorure d'ammonium, il ne nous a pas été possible de déterminer expérimentalement l'enthalpie de fusion du sel. Ainsi, la température de fusion de NH_4F sous la pression atmosphérique a dû être déterminée par extrapolation de la courbe obtenue avec un dispositif d'analyse thermique "sans volume mort" (31).

Des mesures effectuées jusqu'à 100°C en utilisant la méthode de l'impureté radioactive (40) montrent que le sel cristallise de sa solution à l'état pur.

Il devient possible de ce fait de déduire une valeur approchée de l'enthalpie de fusion de NH_4F à partir de la courbe :

$$\text{Log} \frac{x}{1+x} = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

En effet, la pente à l'origine est $-\frac{\Delta H_{\text{NH}_4\text{F}}}{R}$,

on en tire $\Delta H_{\text{NH}_4\text{F}} \simeq 1,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

Il est à remarquer que la courbe de solubilité de NH_4F a été établie avec un dispositif de solubilités sous pression (39), ce qui laisse un certain risque d'erreur du fait de la dissociation de NH_4F .

Ce résultat est cependant cohérent avec celui déduit du système $\text{NH}_4\text{F-TlF}$ que nous examinerons après. Ce dernier système a été étudié sous pression et la tangente à l'origine de la courbe de NH_4F extrapolée donne pour $\Delta H_{\text{NH}_4\text{F}}$ la valeur $1,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

γ - Système $\text{TlF-NH}_4\text{F}$

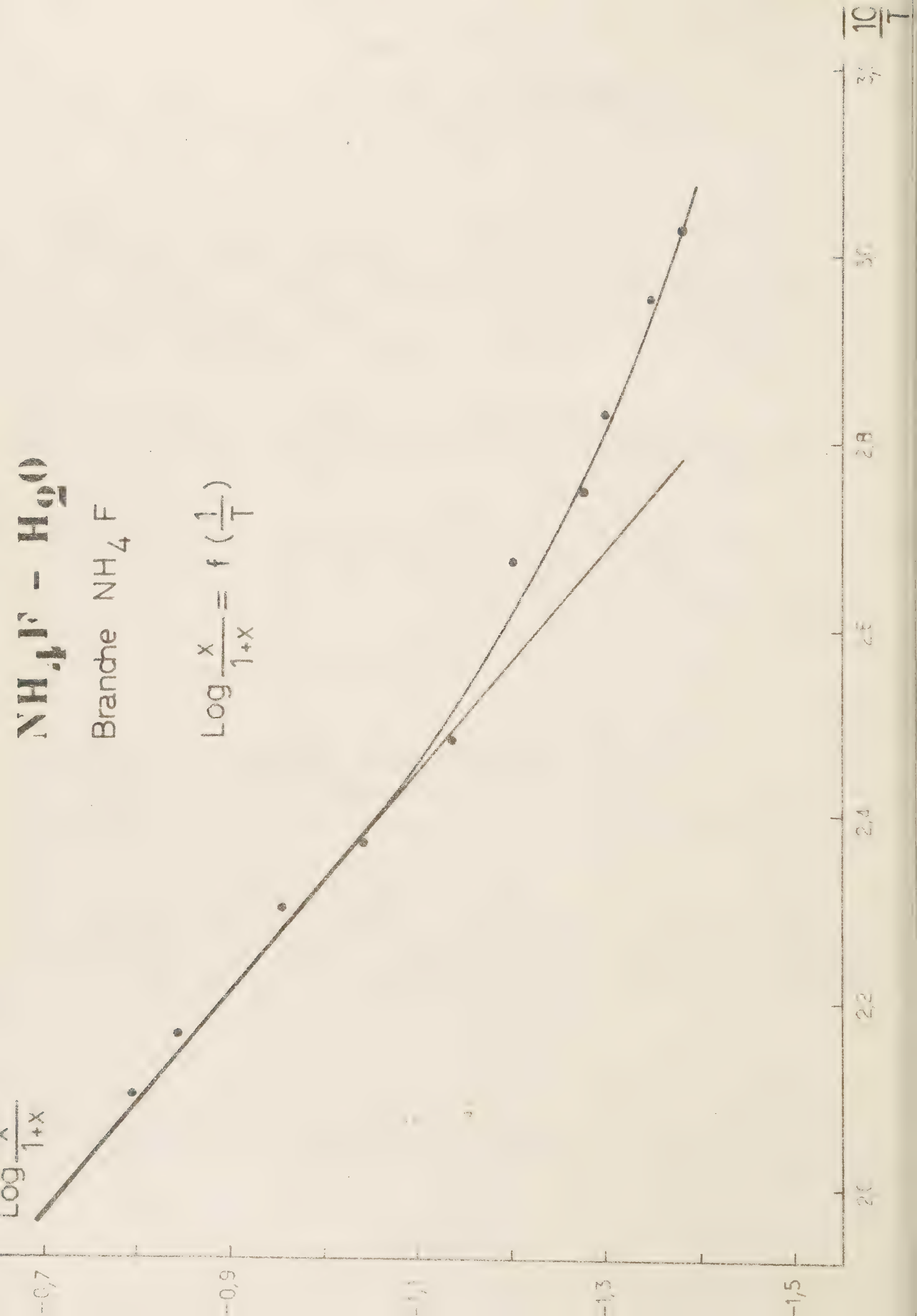
Le système $\text{TlF-NH}_4\text{F}$ a été étudié sous différentes pressions allant de 0 à 1500 bars.

$\log \frac{x}{1+x}$

$\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$

Branche NH_4F

$$\log \frac{x}{1+x} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$



α - Etude isobare

Nous avons tracé sur un même graphique les courbes :

$$\Phi_{y=1} = \text{Log} x = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

pour les pressions $P = 1, 450, 750$ et 1050 bars (figure 48).

L'examen de ces courbes montre que :

* La tangente théorique tracée à partir de la valeur de l'enthalpie de fusion de TlF déterminée par calorimétrie coïncide parfaitement avec la tangente expérimentale, nous sommes donc en présence d'une phase stoechiométrique.

* ΔH_{TlF} varie très peu en fonction de la pression. Les tangentes n'ont pas été tracées pour ne pas alourdir la figure, mais on peut constater que les courbes sont au départ pratiquement parallèles.

* Les courbes se croisent toutes en un même point pour lequel les équilibres liquide-solide sont indépendants de la pression.

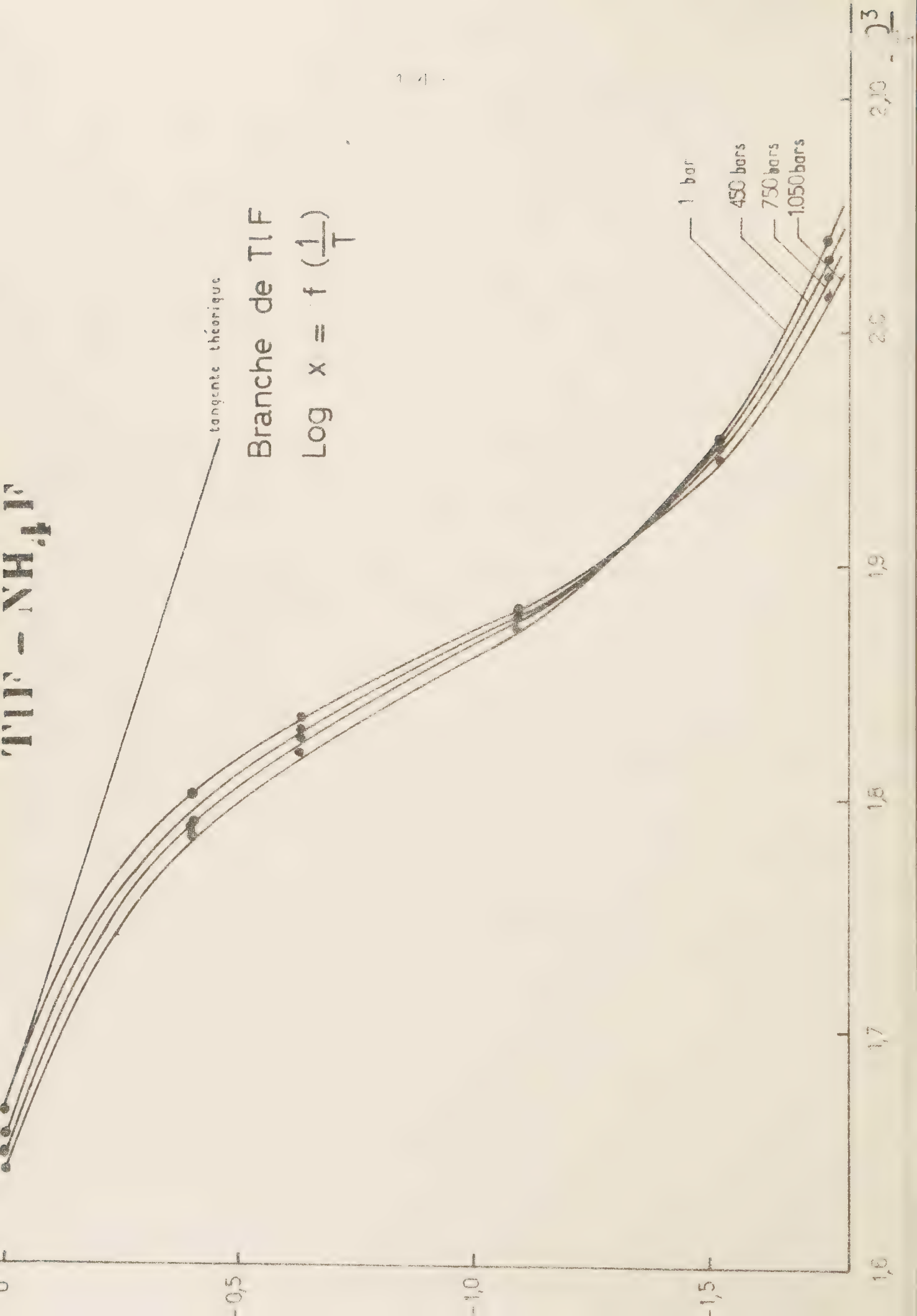
β - Etude isotherme

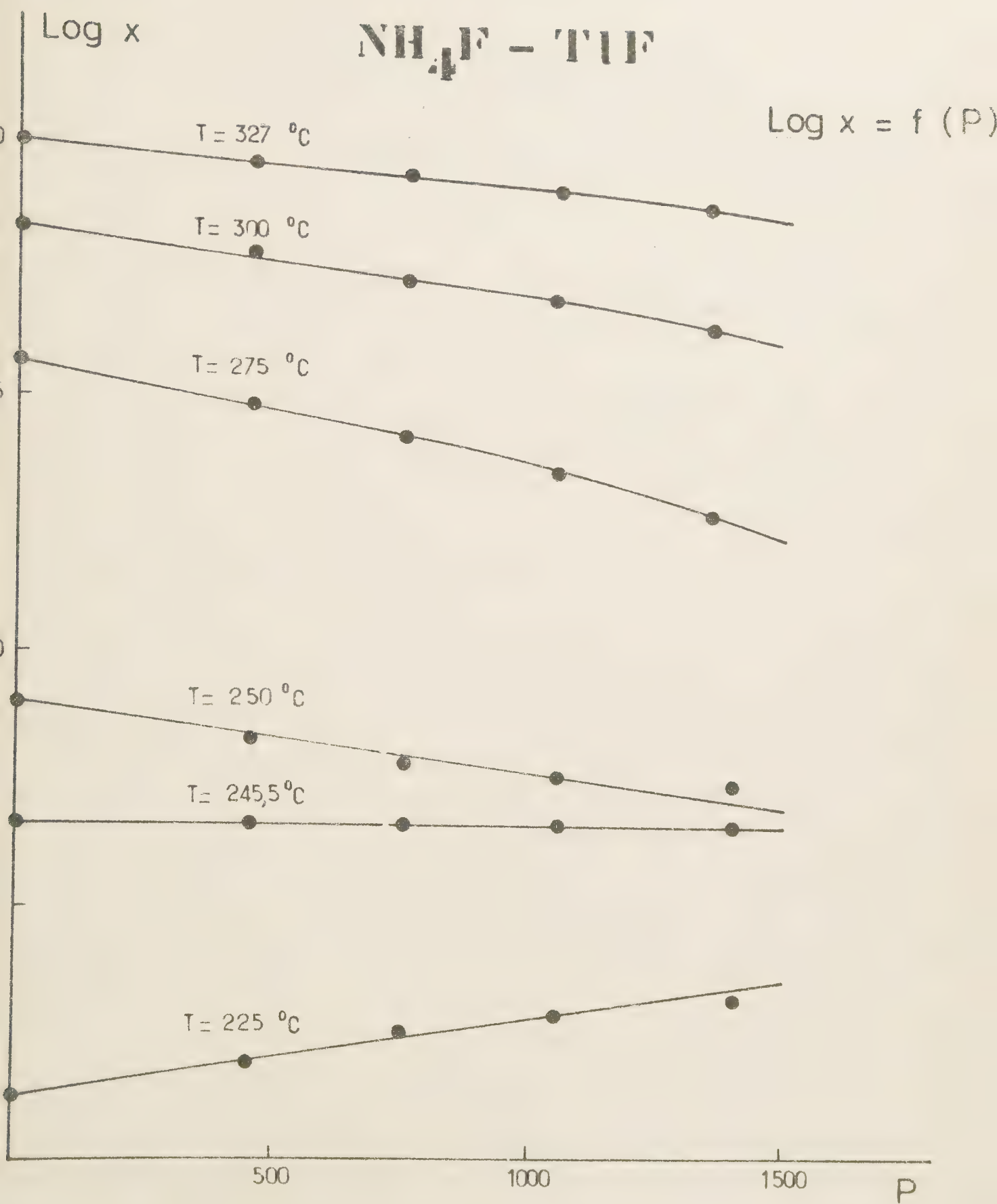
Pour cette étude, nous avons tracé les courbes $\text{Log} x = f(P)$ pour plusieurs températures (figure 49).

On peut constater que l'on obtient des droites jusqu'à 1000 bars environ - ce qui était prévisible -.

Les droites ont pour pente $\frac{2}{RT} \Delta \bar{V}_{\text{TlF}}$. On peut donc déterminer graphiquement $\Delta \bar{V}_{\text{TlF}}$ en fonction de T . Ces valeurs ont été regroupées dans le tableau XXVII.

TiF - NH₄F





- Figure 49 -

TABLEAU XXVII

VARIATION DU VOLUME MOLAIRE PARTIEL
DE TlF EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T°K	$\Delta \bar{V}_{TlF}$
600	- 1,52
573,2	- 1,52
548,2	- 2,20
523,2	- 2,88
518,2	0
498,2	+ 2,72

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcé de dégager quelques propriétés physico-chimiques du fluorure de thallium I.

Un mode de préparation du sel très pur a été présenté.

Trois systèmes binaires $\text{TlF-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{F-TlF}$ et les équilibres liquide-solide qui s'y manifestent ont été étudiés dans tout le domaine des concentrations.

L'examen du système $\text{TlF-H}_2\text{O}$ n'a révélé aucune combinaison. Le fluorure de thallium se présente sous deux formes cristallines : à basse température, il cristallise dans le système orthorhombique, tandis qu'au-dessus de 82°C , il cristallise dans le système quadratique. L'étude de la transformation polymorphique a été étudiée par radiocristallographie et par dilatométrie.

Dans le système $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$, une zone de solution solide glace- NH_4F avait été signalée ; nous avons été conduit à en modifier l'étendue en utilisant notamment la méthode de l'impureté radioactive. Une deuxième zone de solution solide, située au-delà de l'eutectique a été mise en évidence. Les courbes de solidus ont été tracées en totalité. En plus de monohydrate déjà signalé, nous avons montré l'existence d'un autre hydrate dont la formule la plus probable est $4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$. Enfin, la température de fusion du fluorure d'ammonium a été déterminée en utilisant un dispositif d'analyse thermique "sans volume mort". En effet, le fluorure d'ammonium a une tension de vapeur très forte au voisinage de la fusion qui s'accompagne d'une dissociation du sel.

Le système $\text{TlF-NH}_4\text{F}$ a été établi en totalité sous plusieurs pressions : 1350, 1050, 750 et 450 bars ; le diagramme sous la pression atmosphérique en a été déduit. Par projection sur le plan température-composition, on constate que toutes ces courbes passent par un même point singulier : en ce point, les équilibres liquide-

solide sont indépendants de la pression.

Le système ternaire $\text{TlF-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ nous a permis de confirmer les phases solides mises en évidence dans le système binaire $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ et également de rassembler les résultats acquis sur les trois systèmes binaires. Le diagramme des équilibres liquide-solide a été établi en totalité. Six phases solides interviennent : les sels anhydres NH_4F et TlF , deux hydrates du fluorure d'ammonium : $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $4\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et deux solutions solides qui sont le prolongement dans le ternaire des deux solutions solides du système binaire $\text{NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$. Les courbes de solidus ont été tracées en utilisant la méthode de mesure des solubilités avec traceur radioactif.

Enfin, une étude thermodynamique des systèmes binaires a été entreprise à partir de mesures calorimétriques. C'est ainsi que dans le système $\text{TlF-H}_2\text{O}$ une zone de solution solide très limitée a été mise en évidence par le calcul. Elle a été confirmée par des mesures de tension de vapeur et de calorimétrie.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - A. TRANQUARD, Bull. Soc. chim., 1967, 7, 2578
- 2 - A. TRANQUARD et M.J. PICHON, C.R. Acad. Sc., 1966, 263, 879
- 3 - A. TRANQUARD, C. LACASSAGNE, M.J. BOINON, L. CAPELLA et R. COHEN-ADAD, C.R. Acad. Sc., 1967, 264, 1111
- 4 - L. CARBONNEL, A. TRANQUARD et M.J. BOINON, C.R. Acad. Sc., 1967, 264, 1180
- 5 - Y. ODDON, C. CARANONI et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1972, 274, 1671
- 6 - C. CARANONI, M.J. BOINON, R. FAVIER, L. CAPELLA et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1970, 271, 673
- 7 - M.J. BOINON, C. CARANONI, R. FAVIER, A. SEBAOUN et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1970, 271, 724
- 8 - Y. ODDON, C. CARANONI et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc. (en cours de publication)
- 9 - WILLM, Ann. Chim. Phys., 1865, 5, 47
- 10 - KUHLMANN, Bull. Soc. chim., 1865, 3, 57
- 11 - KETELAAR, Z. Krist., 1935, 92, 30
- 12 - HAYEK, Z. anorg. Chem, 1935, 225, 47
- 13 - A.A. RUOFF et J. WEIDLEIN, Z. anorg. Allgem. Chem., 1969, 370, 113
- 14 - N.W. ALCOCK, Acta Cryst., 1969, 370, 5101
- 15 - C.W.F. PISTORIUS et J.B. CLARK, Phys. Rev., 1968, 173, 692
- 16 - H. BARLOW et C.C. MEREDITH, Z. Krist., 1969, 130, 304
- 17 - C. CARANONI, R. FAVIER, L. CAPELLA et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1970, 270, 1795
- 18 - J. GRANNEC et J. PORTIER, C.R. Acad. Sc., 1971, 272, 942
- 19 - J. CHASSAING, Rev. Chim. min., 1972, 9, 265
- 20 - W.G. LYON, E.F. WESTRUM Jr. et M. CHAVRET, The Journ. Chem. Thermod. (Communication personnelle du preprint)
- 21 - A. de KOZAK et J.C. COUSSEINS, C.R. Acad. Sc., 1968, 267, 74

- 22 - J.C. VOUILLO, Thèse, Lyon, 1971
- 23 - A. TRANQUARD, G. COFFY et M.J. BOINON, Bull. Soc. chim., 1969, 8, 2608
- 24 - G. COFFY et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1970, 270, 416
- 25 - A. TRANQUARD, M. RIVIERE, G. COFFY et R. COHEN-ADAD, C.R.Acad. Sc., 1970, 270, 2056
- 26 - G. TAMMANN, Z. anorg. Allg. Chem., 1903, 37, 303
- 27 - G. TAMMANN, Z. anorg. Allg. Chem., 1905, 45, 24
- 28 - G. TAMMANN, Z. anorg. Allg. Chem., 1905, 47, 189
- 29 - A. CHRETIEN, Ann. Chim., 1929, 12, 26
- 30 - F.A.H. SCHREINMAKERS, Z. Phys. Chem., 1893, 11, 76
- 31 - A. MARCHAND, Thèse, Lyon, 1968
- 32 - L. ERDEY, S. GAL et G. LIPTAY, Talenta, 1964, 11(6), 913
- 33 - A.P. ROLLET et R. BOUAZIZ, L'Analyse Thermique, tome 1, Gauthiers-Villars & Cie, Ed., 1972
- 34 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et Coll., Rev. Chim. min., 1964, 1, 451
- 35 - M. NOAILLY, Thèse, Lyon, 1969
- 36 - M. RIVIERE, Thèse, Lyon, 1970
- 37 - M. MURAT et F. CHATELUT, Bull. Soc. chim., 1971, 9, 3101
- 38 - A. TRANQUARD, Rev. Chim. min., 1965, 2, 435
- 39 - R. BOUAZIZ, Ann. Chim., 1961, 6, 345
- 40 - R. COHEN-ADAD, A. TRANQUARD et J.C. FERLIN, Bull. Soc. chim., 1968, 1, 71
- 41 - AUMERAS et RICCI, Bull. Soc. chim., 1939, p849
- 42 - A. SELVEIT et H. FLOOD, Acta Chim., Scand., 1958, 12, 1030
- 43 - A. SEBAOUN, Thèse, Lyon, 1971
- 44 - J. JOHNSTON, J. Phys. Chim., 1908, 62, 341
- 45 - A. LAMY, Ann. Chim. Phys., 1863, 67, 392
- 46 - K. FREUDENBERG et G. UTHEMANN, Ber. Deshch. Chem. Germ., 1919, 52, 1509

- 47 - M. POURBAIX, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars et Cie Ed., 1963
- 48 - E. RINCK, Bull. Soc. chim., 1948, 15, 305
- 49 - A. ROCHE et J. ROCHE, Arch. Phys. Biol., 1931, 9, 273
- 50 - E. ZINTL et G. RIENACKER, Z. anorg. Chem., 1926, 153, 276
- 51 - H.L. WELLS et H.W.F. FOOTE, Amer. Journ. Sci., 1897, 4, 466
- 52 - KURIAKOSE et E. WHALLEY, J. Chem. Phys., 1968, 48, 2023
- 53 - P.W. BRIDGMAN, Phys. Rev., 1940, 57, 237
- 54 - R. STEVENSON, J. Chem. Phys., 1961, 34, 346
- 55 - C.A. SWENSON et J.R. TEDESCHI, J. Chem. Phys., 1964, 40(4), 1141
- 56 - C.W.F.T. PISTORIUS, J. Chem. Phys., 1969, 50(3), 1436
- 57 - M.A. NABAR, L.D. CALVERT et E. WHALLEY, J. Chem. Phys., 1969 51(4), 1353
- 58 - L.D. CALVERT et E. WHALLEY, J. Chem. Phys., 1970, 53(6), 2151
- 59 - F. SIMON, C. Von SIMSON et M. RUHEMANN, Z. Physik. Chem., 1927 129, 339
- 60 - R.D. SHUL'VAS SOROKINA et V.G. EVDOKIMOV, J. Exptl. Theoret. Phys. (URSS), 1939, 9, 475
- 61 - KAMICHI KAMYOSKI, Science Repts. Research Inst. Tohoku Univ. Send., 1956, A8, 252
- 62 - E. BENJAMINS et E.F. WESTRUM, J. Ann. Chem. Soc., 1957, 79, 287
- 63 - V.S. YATLOV et E.M. POLIAKOVA, J. Gen. Chem. (URSS), 1945, 15, 724
- 64 - R. BRILL et S. ZAROMB, Nature, 1954, 173, 316
- 65 - S. ZAROMB et R. BRILL, J. Chem. Phys., 1956, 24, 895
- 66 - L.C. LABOWITZ et E.F. WESTRUM Jr., J. Chem. Phys., 1961, 65, 403
- 67 - L.C. LABOWITZ et E.F. WESTRUM Jr., J. Chem. Phys., 1961, 65, 408
- 68 - A.G. TRESHCKOV, Kohl. Moskov. Sel. Skokhoy. Akad., 1961, 64, 189
- 69 - A.K. LYASHCHENKO et G. MALENKOV, Inst. Obshch. Neorg. Khim., Zh. Strukt. Khim., 1969, 10(4), 724

- 70 - A. WTADYSLAW, M. KRYSOWSKI, A. GATNIKIEWCZ et K. JAROCKA,
Przemysl. Chem., 1961, 40, 206
- 71 - A. WTADYSLAW, M. KRYSOWSKI, Przemysl. Chem., 1963, 42(7), 349
- 72 - A. WTADYSLAW, M. KRYSOWSKI et J. SLEDZINSKI, Przemysl. Chem.,
1963, 42(9), 508
- 73 - H.J. KAUDERS et E.A. CUFONE, American Agricultural Chemical Co,
U.S., 1965, 3, 212, 849 (Cl 23-88), oct. 19
- 74 - A. WTADYSLAW et A. KOSSUTH, Przemysl. Chem., 1968, 47(5), 263
- 75 - B. BOINON, Thèse Lyon, 1969
- 76 - J.L. PETIT, L. SICARD et L. EYRAUD, C.R. Acad. Sc., 252, 1740
- 77 - JOLY, Thèse, Lyon, 1971
- 78 - A.D. CAUNT et R.F. BARROW, Trans. Faraday Soc., 46, 154, 1950
- 79 - D. CUBICCIOTTI et G.L. WITHERS, J. Phys. Chem., 69 (11), 4030,
1965

Vu.

Les membres du jury :

R. Loh

J. Bourguet

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Daniyan

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 13 décembre 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOLDIN

